



Luís Carlos de Campos Silva
Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Desenvolvimento e caracterização de filmes de nano-compósitos de TiO_2/WO_3 pela técnica de pulverização catódica

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio
Venceslau, Investigadora Auxiliar, FCT/UNL
Co-orientador: Yuri Fonseca da Silva Nunes, Professor
Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Orlando Teodoro, Professor Associado, FCT/UNL
Arguente(s): Manuel Pereira dos Santos, Professor Catedrático, FCT/UNL
Vogal(ais): Susana Sérgio, Investigadora Auxiliar, FCT/UNL
Yuri Nunes, Professor Auxiliar, FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2012

Copyright

Copyright©2012 – Todos os direitos reservados. Luís Carlos de Campos Silva. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

À Doutora Susana Sérgio pela dedicação, todo o conhecimento partilhado e pelas longas horas de sono perdidas. Revelou-se uma amiga sempre pronta a ajudar.

Ao João Faustino por toda ajuda e conhecimentos que recebi. Pelos dias perdidos a ajudar um novato a orientar-se num laboratório e por ter tornado todas as tarefas interessantes.

À Professora Estrela pelos milhões de análises feitas, pelo conhecimento e por ser um amor de pessoa.

Ao Professor Yuri Nunes por toda ajuda e por tornar divertidos os momentos mais aborrecidos.

Ao Diogo Almeida, Doutor Filipe Ferreira da Silva, Juscelino Ferreira, Professor Paulo Limão, Professor André Wemans, Professor Manuel Maneira, Sr. Eduardo, por todos os bons momentos passados no laboratório.

Ao Tiago Batista por toda a ajuda e tempo perdido à procura de fugas.

À Mathilda Larsson pelas análises de Raman.

À Sara Candeias e ao Miguel Moita pela companhia nas longas noites de trabalho.

Aos sete magníficos, Diogo Miguel, Tiago Cunha, Mónica Lamas, Isabel Couto, Tânia e Daniela por se revelarem a pequena família da faculdade.

Um obrigado a todos os amigos acima, antigos ou novos, que tornaram a tese uma experiência tão positiva como foi.

E um especial obrigado aos meus pais que sempre me apoiaram.

Resumo

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados filmes de nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e de WO_3/TiO_2 em substratos de vidro, por pulverização catódica assistida por magnetron, para aplicação na descoloração e degradação de corantes por fotocatalise heterogénea utilizando a radiação solar.

Os parâmetros de deposição (e.g. a percentagem de O_2 , a pressão de trabalho total, potência e tempo de deposição) foram otimizados com vista a obtenção de materiais fotocatalíticos com boa performance, uma vez que determinam as propriedades dos filmes depositados, nomeadamente a fase cristalina, grau de cristalinidade, morfologia da superfície, propriedades ópticas e espessura. Os filmes foram caracterizados sistematicamente por difracção de raios-X (XRD), microscopia electrónica de varrimento (SEM), microscopia de forças atómicas (AFM), espectroscopia de Raman e espectroscopia de UV-vis.

Inicialmente foram estudados os óxidos isolados, TiO_2 e WO_3 , o que permitiu seleccionar as condições mais promissoras para o desenvolvimento dos nano-compósitos.

Os filmes de TiO_2 foram produzidos para 2 tempos de deposições distintos e para diferentes $\%O_2$, que foram posteriormente submetidos a um tratamento térmico para formação de um filme cristalino, uma vez que os filmes as-cast eram pouco cristalinos ou mesmo amorfos. A percentagem de oxigénio, o tempo de deposição e o tratamento térmico promovem diferenças a nível estrutural, verificando-se inversão da intensidade de alguns picos de difracção e alteração das propriedades ópticas, nomeadamente um aumento da energia de hiato óptico, E_g com o tratamento térmico.

Na produção dos filmes de WO_3 testaram-se 3 parâmetros de deposição, a potência aplicada, pressão total e a pressão parcial de O_2 (diferentes $\%O_2$ na descarga). Tal como os filmes de TiO_2 , os filmes de WO_3 as-cast são amorfos ou pouco cristalinos, pelo que foram submetidos a tratamento térmico. A caracterização dos filmes de WO_3 após o tratamento térmico mostrou que, de um modo geral, os filmes apresentam mistura da fase hexagonal e da fase monoclinica/ortorrômbica. Por outro lado, verificou-se ainda haver uma diminuição da fase hexagonal e um aumento da fase monoclinica/ortorrômbica com o aumento da potência aplicada e da pressão total e com a diminuição da $\%O_2$. Os parâmetros de deposição estudados promovem também diferenças significativas a nível das propriedades ópticas, tendo-se obtido filmes com E_g que varia de 0,85 a 3,28 eV.

No desenvolvimento dos compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 foram combinados filmes de TiO_2 com E_g compreendidas entre 3,33 – 3,42 eV com filmes de WO_3 com E_g entre ~1,24 – 2,80 eV. No caso do TiO_2 , foram seleccionados os filmes depositados com 80 min, uma vez que

apresentam maior cristalinidade. Na selecção dos filmes de WO_3 , foi tido em conta não só a estrutura cristalina, mas também a energia do hiato óptico, uma vez que se pretendia que o compósito apresentasse uma E_g de $\sim 2,25$ eV.

Nos compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 produzidos, nos quais se variou a camada de TiO_2 (depositada com diferentes $\%O_2$) e manteve-se idêntica a camada de WO_3 , verificou-se maioritariamente a presença da fase atribuída ao WO_3 , havendo no entanto uma pequena evidência da fase anatase do TiO_2 . Este estudo mostrou ainda um aumento do crescimento da fase mono/orto do WO_3 nos compósitos TiO_2/WO_3 e um maior crescimento da fase hexagonal do WO_3 nos compósitos WO_3/TiO_2 . Estes resultados são similares para compósitos produzidos em condições idênticas, mas em que a camada de WO_3 foi obtida com uma potência aplicada ligeiramente superior. Este estudo evidencia que pequenas alterações na potência aplicada, não influenciam significativamente as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. É de salientar, que com o presente trabalho e parâmetros de deposição utilizados foi possível obter filmes de TiO_2 , de WO_3 e de nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 com boa aderência e estabilidade mecânica, propriedades importantes para garantir uma utilização eficiente como materiais fotocatalíticos.

Palavras Chave: pulverização catódica DC assistida por cátodo magnetron, filmes finos, TiO_2 , WO_3 , nano-compósitos.

Abstract

In this work, nano-composites films of TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 were deposited on glass substrates by magnetron sputtering and characterized, for application on decolorization and degradation of dyes by heterogeneous photocatalysis using solar radiation.

The deposition parameters (e.g. the O_2 percentage, the total pressure, power and deposition time) were optimized in order to obtain materials with good photocatalytic performance since it determines the properties of the deposited films, particularly crystalline phase, degree of crystallinity, surface morphology, optical properties and thickness. The films were characterized systematically by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy and UV-vis spectroscopy.

Initially, studies were conducted on isolated oxides, TiO_2 and WO_3 , allowing to select the most promising conditions for the development of the nano-composites.

The TiO_2 films were produced for two different deposition times and different $O_2\%$ on the discharge, which were subsequently annealed in order to develop a crystalline film since the as-cast films were amorphous or poorly crystalline. The percentage of oxygen, the deposition time and the annealing promotes differences in the structural properties, with the inversion of the intensity of diffraction peaks and some changes in optical properties, namely a rise on optical band gap, E_g with the heat treatment.

In the production of WO_3 films, 3 deposition parameters were tested, the applied power, total pressure and partial pressure of O_2 (different $O_2\%$ on the discharge). As-cast WO_3 films are amorphous or poorly crystalline and were therefore subjected to annealing, as TiO_2 films. The characterization of the annealed WO_3 films showed that, in general, the films exhibit a mixture of hexagonal and monoclinic/orthorhombic phases. Moreover, it was noted a decrease of the hexagonal phase and an increase in monoclinic phase / orthorhombic with the increase of power and the total pressure and with the decrease of $O_2\%$. The deposition parameters studied also promote significant differences in the optical properties, leading to films with E_g ranging from 0,85 to 3,28 eV.

In the development of TiO_2/WO_3 , e WO_3/TiO_2 nano-composites, films of TiO_2 with E_g between 3,33-3,42 eV were combined with WO_3 films with E_g between $\sim 1,24 - 2,80$ eV. In the case of TiO_2 , the deposited films with 80 min were selected, since they have higher crystallinity. In the selection of the WO_3 films, it was taken into account not only the crystal structure, but also the optical band gap, since it is intended to develop nano-composites with a E_g of ~ 2.25 eV.

For TiO_2/WO_3 , e WO_3/TiO_2 nano-composites produced, in which the TiO_2 layer was varied (deposited with different $O_2\%$) and the WO_3 layer remained the same, the structural characterization showed that the predominant phase is due to the WO_3 , with a little evidence of TiO_2 anatase. This study further revealed an increase of the WO_3 mono/orto phase on the TiO_2/WO_3 composites and a increase of the hexagonal phase on the WO_3/TiO_2 composites. This results are similar for composites with identical deposition conditions, but with a slightly bigger power applied in the deposition of the WO_3 layer. This study showed that slightly modifications on the applied power, doesn't influence the structural, morphologic and optical properties significantly. It's noteworthy, that was obtained TiO_2 and WO_3 films, as well as TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 nano-composites films with good adhesion and mechanical stability, important properties for ensuring an efficient use as a photocatalytic material.

Keywords: DC magnetron sputtering, thin films, TiO_2 , WO_3 , nano-composites.

Índice de Matérias

Copyright	iii
Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice de Matérias	xi
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xvii
Simbologia e Notações	xix
Acrónimos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Fotocatálise heterogénea.....	1
1.2 Plasmas	4
1.3 Pulverização Catódica.....	4
1.3.1 Pulverização Catódica assistida por Cátodo Magnetron	5
2 Sistema Experimental	7
2.1 Cátodo.....	9
2.2 Procedimento experimental.....	10
3 Técnicas de caracterização	15
3.1 Difracção de Raios-X	15
3.2 Espectroscopia Raman.....	16
3.3 Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM).....	17
3.3.1 Caracterização da superfície e secção transversal dos filmes finos	18
3.4 Microscopia de Forças Atómica (AFM).....	19
3.4.1 Caracterização da superfície dos filmes finos	20
3.5 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)	21
4 Tratamento e Discussão dos Resultados	25
4.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	25
4.1.1 Variação da percentagem de oxigénio	25
4.2 Trióxido de Tungsténio (WO ₃).....	34

4.2.1	Varição da Potência	34
4.2.2	Varição da Pressão Total.....	43
4.2.3	Varição da Percentagem de Oxigénio.....	48
4.3	Compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2	54
4.3.1	Compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 (com camadas de WO_3 idênticas, depositadas com 50 % O_2 e $P= 350 \text{ W}$ e camadas de TiO_2 depositadas com % O_2 diferentes)	56
4.3.2	Compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 (com camadas de WO_3 idênticas, depositadas com 50 % O_2 e $P= 400 \text{ W}$ e camadas de TiO_2 depositadas com % O_2 diferentes)	62
4.3.3	Compósitos WO_3/TiO_2 (com camadas de WO_3 depositadas com a) 10 % O_2 e $P= 200 \text{ W}$ e b) 100 % O_2 e $P= 400 \text{ W}$, e camadas de TiO_2 depositadas com % O_2 diferentes)	66
4.3.4	Espessura das Camadas dos Nano-compósitos	68
5	Conclusões.....	71
	Perspectivas Futuras.....	72
6	Bibliografia	75

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície de um semicondutor [8].....	2
Figura 1.2 – Interação dos electrões e lacunas entre as camadas de TiO_2 e WO_3 em compósitos com as camadas dos óxidos anteriores. BC refere-se à banda de condução e BV à banda de valência [22].....	3
Figura 1.3 – Esquema da criação de uma descarga DC luminescente.....	4
Figura 1.4 – Processo de ionização em cascata no início de uma descarga.....	4
Figura 1.5 – Esquema a nível atómico da pulverização catódica.....	5
Figura 1.6 – Interação dos iões com a superfície e reacções possíveis.....	5
Figura 1.7 – Esquema da pulverização catódica com magnetção.....	6
Figura 2.1 – À esquerda apresenta-se um esquema do sistema de vácuo utilizado para depositar os filmes, enquanto à direita observa-se uma fotografia do sistema.....	8
Figura 2.2 – Esquema da secção transversal de um cátodo semelhante ao utilizado. As cotas são em mm [30].....	9
Figura 2.3 – Disposição das amostras dentro da câmara de vácuo durante uma deposição. ET – Esquerda Trás, DT – Direita Trás, EF – Esquerda Frente e DF – Direita Frente.....	10
Figura 3.1 - Difrakção de raios-X numa rede cristalina.....	15
Figura 3.2 – Diagrama dos níveis de energia, mostrando os estados envolvidos em análises de espectroscopia de Raman.....	16
Figura 3.3 - Resultado da interação do feixe de electrões com a amostra.....	17
Figura 3.4 – Exemplo de uma imagem de SEM da secção transversal de um filme de WO_3 , com tratamento térmico, depositado com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=600$ W e $t=25$ min.....	18
Figura 3.5 – Esquema da geometria presente no cálculo da espessura dos filmes finos através das imagens SEM da secção transversal.....	19
Figura 3.6 – Esquema básico de funcionamento do AFM.....	19
Figura 3.7 – Esquema do varrimento da superfície utilizando AFM em modo contacto.....	20
Figura 3.8 – Secção transversal de uma amostra, mostrando as variáveis utilizadas no cálculo de R_a e RMS.....	21
Figura 3.9 - Esquema do funcionamento de um espectrofotómetro de 2 feixes.....	21
Figura 3.10 – Exemplo de um espectro de transmitância de um filme de TiO_2 , sem tratamento térmico, depositado com 50% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.....	22
Figura 3.11– Índice de refração do vidro em função do comprimento de onda.....	23
Figura 3.12 – Exemplo de um gráfico $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usado para o cálculo de E_g para o filme de TiO_2 as-cast depositado com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.....	24
Figura 4.1 – Difractogramas de raios-X de filmes de TiO_2 as-cast depositados para diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.....	26
Figura 4.2 – Difractogramas de raios-X de filmes de TiO_2 , com tratamento térmico, depositados para diferentes % O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.....	27
Figura 4.3 - Espectros de Raman dos filmes depositados para diferentes % O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min, sem tratamento térmico.....	28
Figura 4.4 - Espectro de Raman dos filmes depositados para diferentes % O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min, com tratamento térmico.....	28

Figura 4.5 – Espectros de transmitância dos filmes de TiO_2 , a) as-cast e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes $\% \text{O}_2$, com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.....	29
Figura 4.6 – Variação da espessura dos filmes de TiO_2 em função da $\% \text{O}_2$ ($P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min).	30
Figura 4.7 -Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de TiO_2 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes $\% \text{O}_2$ com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.....	31
Figura 4.8 – Variação de E_g com a $\% \text{O}_2$ para os filmes de TiO_2 (as-cast e com tratamento térmico).	31
Figura 4.9 – Difractogramas de raios-X das amostras de TiO_2 para diferentes $\% \text{O}_2$, $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min, com tratamento térmico.	32
Figura 4.10 - Espectro de Raman do filme as-cast depositado com 50% de O_2 $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min.....	32
Figura 4.11 - Espectro de Raman dos filmes depositados com diferentes $\% \text{O}_2$, $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min, com tratamento térmico.	33
Figura 4.12 - Espectros de transmitância dos filmes de TiO_2 , a) as-cast e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes $\% \text{O}_2$, $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min.....	34
Figura 4.13 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 as-cast depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.....	35
Figura 4.14 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.	36
Figura 4.15 – Imagens de SEM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.....	37
Figura 4.16 - Imagens de AFM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes potências aplicadas, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.....	39
Figura 4.17 – Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 , a) sem e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.	40
Figura 4.18 – Variação da espessura dos filmes de WO_3 em função da potência (50% O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min).....	41
Figura 4.19 –Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes potências com 50% O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.	41
Figura 4.20 – Variação de E_g com a potência para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico).....	43
Figura 4.21 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.	44
Figura 4.22 – Imagens de SEM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.....	45
Figura 4.23 – Imagens de AFM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.....	46
Figura 4.24 – Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 , a) sem e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.....	47
Figura 4.25 – Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.	47

Figura 4.26 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO ₃ , com tratamento térmico, depositados para diferentes percentagens de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻³ mbar, P=300 W e t=25 min.....	49
Figura 4.27 – Espectros de transmitância dos filmes de WO ₃ , a) sem e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes percentagens de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻³ mbar, P=300 W e t=25 min.....	50
Figura 4.28 – Variação da espessura dos filmes de WO ₃ em função da %O ₂ (P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=300 W e t=25 min).	51
Figura 4.29 – Gráficos (αE _f) ^{1/2} em função de E _f , usados para o cálculo de E _g para os filmes de WO ₃ (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes percentagens de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻³ mbar, P=300 W e t=25 min.	51
Figura 4.30 – Variação de E _g com a %O ₂ , de filmes depositados com P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=300 W e t=25 min.	52
Figura 4.31 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO ₃ , com tratamento térmico, depositados para diferentes percentagens de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻³ mbar, t=25 min; a) 10% de O ₂ , P=200 e 300 W e b) 100% de O ₂ , P=300 e 400 W.....	53
Figura 4.32 – Difractogramas de raios-X de filmes de TiO ₂ com tratamento térmico brusco e rampa, depositados para diferentes potências, 25% de O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, 1000 W e 80 min.....	55
Figura 4.33 – Difractogramas de raios-X de filmes de a) TiO ₂ /WO ₃ e b) WO ₃ /TiO ₂ , com tratamento térmico, com as camadas de TiO ₂ depositadas com diferentes %O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. As camadas de WO ₃ foram depositadas com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=350 W e t=25 min. Compara-se com os filmes de TiO ₂ e WO ₃ depositado com parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados no desenvolvimento dos compósitos.....	57
Figura 4.34 -Imagens de SEM de compósitos de TiO ₂ /WO ₃ , com tratamento térmico, com as camadas de TiO ₂ depositadas com diferentes %O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. As camadas de WO ₃ foram depositadas com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=350 W e t=25 min. No centro encontra-se uma imagem de SEM de um filme de WO ₃ depositado com condições idênticas às camadas de WO ₃ dos compósitos.....	59
Figura 4.35 – Imagem de SEM de um compósito de WO ₃ /TiO ₂ , com tratamento térmico, com a camada de TiO ₂ depositada com 10% de O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. A camada de WO ₃ foi depositada com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=350 W e t=25 min.....	60
Figura 4.36 – Espectros de transmitância de compósitos de TiO ₂ /WO ₃ e WO ₃ /TiO ₂ , as-cast e com tratamento térmico, com as camadas de TiO ₂ depositadas com diferentes %O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. As camadas de WO ₃ foram depositadas com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=350 W e t=25 min.	61
Figura 4.37 – Espectros de transmitância de um filme de TiO ₂ depositado 10 % de O ₂ , com P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min, um filme de WO ₃ depositado com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=350 W e t=25 min, e compósitos TiO ₂ /WO ₃ e WO ₃ /TiO ₂ com camadas semelhantes aos filmes anteriores. Apresenta-se os espectros dos filmes e compósito a) sem e b) com tratamento térmico.	61
Figura 4.38 – Difractogramas de raios-X de filmes de a) TiO ₂ /WO ₃ e b) WO ₃ /TiO ₂ , com tratamento térmico, com as camadas de TiO ₂ depositadas com diferentes %O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. As camadas de WO ₃ foram depositadas com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=400 W e t=25 min. Compara-se com os filmes de TiO ₂ e WO ₃ depositado com parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados no desenvolvimento dos compósitos.....	63
Figura 4.39 -Imagens de SEM de compósitos de TiO ₂ /WO ₃ , com tratamento térmico, com as camadas de TiO ₂ depositadas com diferentes %O ₂ , P _T =8×10 ⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. As camadas de WO ₃ foram depositadas com 50% de O ₂ , P _T =1,2×10 ⁻² mbar, P=400 W e t=25 min. No centro encontra-se uma imagem de SEM de um filme de WO ₃ depositado com condições idênticas às camadas de WO ₃ dos compósitos.....	65

Figura 4.40 – Imagem de SEM de um compósito de WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com a camada de TiO_2 depositada com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. A camada de WO_3 foi depositada com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=400$ W e $t=25$ min.....66

Figura 4.41 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com as camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com a) 10% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=200$ W e $t=25$ min; b) 100% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=400$ W e $t=25$ min. Compara-se com filmes de WO_3 depositados com parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados no desenvolvimento dos compósitos.....67

Figura 4.42 – Imagens de SEM de compósitos de WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com a camada de TiO_2 depositada com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com a) 10% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=200$ W e $t=25$ min; b) 100% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=400$ W e $t=25$ min.68

Figura 4.43 – Imagens de SEM representativas da secção transversal de compósitos de a) TiO_2/WO_3 e b) WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico.....68

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição utilizados e temperatura que os substratos atingem no desenvolvimento de filmes de TiO_2 .	11
Tabela 2.2 - Parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de filmes de WO_3 .	12
Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de compósitos TiO_2/WO_3 . Nas linhas denominadas por TiO_2 encontram-se os parâmetros utilizados no desenvolvimento da 1ª camada, de TiO_2 , destes compósitos enquanto nas linhas TiO_2/WO_3 encontram-se os parâmetros utilizados na deposição da 2ª camada, WO_3 .	12
Tabela 2.4 - Parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de compósitos WO_3/TiO_2 .	12
Tabela 4.1 – Espessura e E_g de filmes de TiO_2 , sem e com tratamento térmico, depositados com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.	29
Tabela 4.2 – Rugosidade de filmes de WO_3 com tratamento térmico, depositados para diferentes potências aplicadas, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.	40
Tabela 4.3 – d calculada pelas propriedades ópticas, d calculada por SEM, E_g e rugosidade de filmes de WO_3 , as-cast e com tratamento térmico, depositados com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.	42
Tabela 4.4 – Rugosidade de filmes de WO_3 com tratamento térmico, depositados com diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.	45
Tabela 4.5 – d calculada pelas propriedades ópticas, d calculada por SEM, E_g e rugosidade de filmes de WO_3 , as-cast e com tratamento térmico, depositados com diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.	48
Tabela 4.6 – d calculada pelas propriedades ópticas e E_g de filmes de WO_3 , as-cast e com tratamento térmico, depositados com $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min. Foram incluídas os resultados dos filmes depositados com 10% de O_2 , $P=200$ W e com 100% de O_2 , $P=400$ W a vermelho.	54
Tabela 4.7 – Parâmetros de deposição dos filmes de TiO_2 e WO_3 utilizados no desenvolvimento dos compósitos. T/W refere-se aos compósitos TiO_2/WO_3 e W/T aos compósitos WO_3/TiO_2 .	55
Tabela 4.8 – Espessura calculada pelas propriedades ópticas e por SEM, para ambas as camadas dos compósitos. As camadas de TiO_2 foram depositadas com diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com diferentes % O_2 e P , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.	69

Simbologia e Notações

λ	Comprimento de onda
n	Índice de refração do filme
n_2	Índice de refração do vidro
n_0	Índice de refração do ar (~ 1)
T_{min}	Mínimo da transmitância óptica
d	Espessura do filme
E_g	Energia do hiato óptico
α	Coefficiente de absorção
E_f	Energia de excitação dos fotões
W	Tungsténio
Ti	Titânio
Ar	Árgon
O_2	Oxigénio
TiO	Óxido de titânio
TiO_2	Dióxido de titânio
WO_3	Trióxido de tungsténio
WO_3/TiO_2	Compósito com a primeira camada de WO_3 e a segunda de TiO_2
TiO_2/WO_3	Compósito com a primeira camada de TiO_2 e a segunda de WO_3
$CuK\alpha$	Radiação $K\alpha$ do Cobre
hkl	Índices de Miller
P	Potência
P_T	Pressão de trabalho
P_L	Pressão de limpeza
$\%O_2$	Porcentagem de O_2
P_{O_2}	Pressão parcial de oxigénio
t	Tempo de deposição
OH^\bullet	Radical hidroxilo
O_2^-	Anião superóxido
UV	Ultravioleta
$\Delta\omega$	Deslocamento de Raman
λ_I	Comprimento de onda do fotão incidente
λ_E	Comprimento de onda do fotão emitido
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminum garnet; Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂
d_{obs}	Espessura observada pela secção transversal

d_{SEM}	Espessura real
R_a	Rugosidade média
R_{RMS}	Desvio médio quadrático (Root Mean Square)

Acrónimos

XRD	Difracção de raios-X (X-Ray Diffraction)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (Scanning Electron Microscopy)
AFM	Microscopia de força atómica (Atomic Force Microscopy)
DC	Corrente contínua (Direct Current)
POA	Processos de oxidação avançada
CVD	Deposição química em fase vapor (Chemical Vapor Deposition)
CEFITEC	Centro de Física e Investigação Tecnológica
FCUL	Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

1 Introdução

O despejo de efluentes industriais contendo corantes orgânicos, na terra e na água levou à contaminação de muitos países. Cerca de 1 – 20% da produção mundial total de corantes é perdida durante o processo de tingimento e é libertado para o meio ambiente como efluente têxtil [1,2]. Normalmente, os corantes têm origem sintética e são estruturas moleculares aromáticas complexas, muito estáveis e portanto, mais difíceis de biodegradar. A dissolução dos corantes orgânicos através de hidrólise, oxidação ou outras reacções químicas, que normalmente ocorre nas águas residuais pode gerar metabolitos tóxicos, que têm efeitos adversos para a saúde humana e animal [3–5].

Os corantes azo formam o maior grupo entre os corantes sintéticos, os quais são utilizados maioritariamente nos sectores industriais. Devido à sua natureza recalcitrante e à elevada salinidade das águas residuais que contêm estes corantes, os processos convencionais de tratamento biológico são ineficazes e, sob condições anaeróbicas, os corantes azo são reduzidos a aminas aromáticas perigosas [6,7]. Estes corantes são moléculas resistentes à digestão aeróbia e são estáveis em relação aos agentes oxidantes. Em particular, as indústrias têxtil, do papel, dos plásticos e de cosmética utilizam uma extensa variedade de corantes libertando grandes quantidades de efluentes, bastante tóxicos que podem causar graves problemas ecológicos. Também se utilizam processos de adsorção e coagulação no tratamento de corantes, mas estes originam poluição secundária. Portanto, é extremamente urgente desenvolver tecnologias ecologicamente limpas e seguras para resolver estes problemas.

A aplicação de métodos alternativos, como os processos de oxidação avançada (POA), e.g. fotocatalise (descrito no capítulo 1.1), tem recebido grande atenção nos últimos anos. Os POA, caracterizados pela produção de radicais hidróxilo (OH^\bullet) e do anião superóxido (O_2^-), são gerados quando um catalisador semiconductor, em contacto com água e oxigénio, absorve radiação. Estes processos são uma tecnologia promissora com os quais, uma ampla variedade de corantes orgânicos pode ser oxidada rapidamente e de forma não selectiva.

1.1 Fotocatálise heterogénea

O princípio da fotocatalise heterogénea está associado à activação de um semiconductor por acção da luz. Este processo dá-se pela irradiação do semiconductor (Figura 1.1), onde há absorção de um fóton, com energia igual ou superior à energia do hiato óptico (E_g), por um electrão (e^-) na banda de valência (BV) que transita para a banda de condução (BC), sendo criada uma lacuna na (h^+) banda de valência. A recombinação do par electrão-lacuna deve ser prevenida o máximo possível para se favorecer a reacção fotocatalítica. Os transportadores de carga (pares electrão-lacuna)

podem participar directamente em reacções redox à superfície do semiconductor e ainda formar radicais, e.g. hidróxilo (OH^\bullet), que participam activamente na degradação dos poluentes orgânicos.

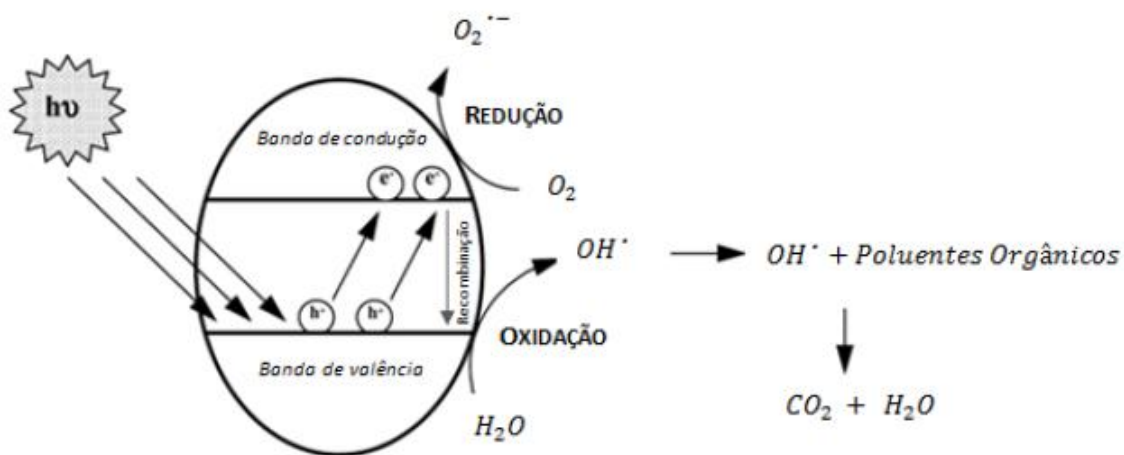


Figura 1.1 – Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície de um semiconductor [8].

Entre vários fotocatalisadores, o TiO_2 tem sido intensamente estudado devido à sua inércia, não toxicidade, forte actividade oxidante e estabilidade química [9,10]. Porém, apresenta duas limitações que comprometem o seu vasto uso, nomeadamente a sua energia do hiato óptico, que é cerca de 3,2 eV (região do ultravioleta), o que impossibilita a aplicação directa em processos ambientais utilizando a radiação solar (apenas absorve 3% da espectro visível da luz) e a elevada taxa de recombinação dos pares electrão/lacuna. Têm sido realizados inúmeros estudos para melhorar a actividade fotocatalítica do TiO_2 , que revelaram que uma das formas de melhorar a eficiência da reacção fotocatalítica é a formação de nanocompósitos do tipo semiconductor-semiconductor, uma vez que a recombinação dos portadores de carga é anulada, devido à transferência direccional das cargas fotogeradas entre diferentes tipos de partículas semicondutoras [11–13]. Assim, uma forma de estender a absorvância do TiO_2 à luz visível é desenvolver compósitos de diferentes semicondutores, e.g. combinar TiO_2 com WO_3 [14–16]. Estes estudos mostram um efeito fotocatalítico sinérgico quando existe uma combinação adequada de ambos os semicondutores [17]. Este comportamento pode ser explicado pela redução da taxa de recombinação electrão-lacuna, devido à possibilidade dos electrões fotogerados no TiO_2 serem transferidos para a banda de condução do WO_3 e das lacunas do WO_3 se moverem para a banda de valência do TiO_2 , como observado na Figura 1.2. Devido à existência de duas energias do hiato óptico, TiO_2 e WO_3 (região do visível), a capacidade de absorção de luz dos compósitos WO_3/TiO_2 aumenta, originando uma maior criação de pares electrão-lacuna [18–21].

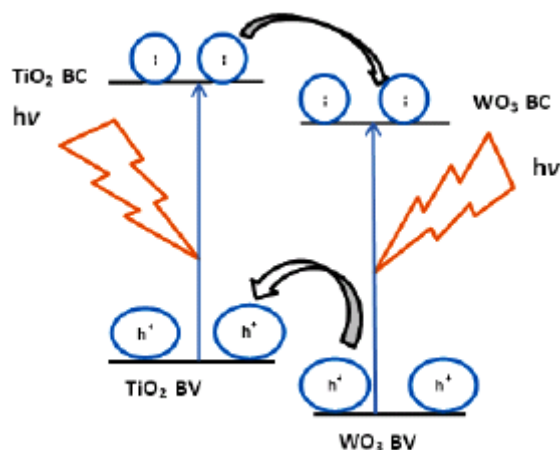


Figura 1.2 – Interação dos electrões e lacunas entre as camadas de TiO_2 e WO_3 em compósitos com as camadas dos óxidos anteriores. BC refere-se à banda de condução e BV à banda de valência [22].

Os fotocatalisadores podem ser utilizados em pó ou sob a forma de filme. Esta última configuração é vantajosa, uma vez que resolve os problemas associados à utilização de fotocatalisadores em pó, tais como a necessidade de separação/filtração, o uso problemático em sistemas de fluxo contínuo e a agregação de partículas. Assim a utilização do fotocatalisador imobilizado na forma de filme fino torna o processo de fotodegradação mais rápido e mais económico, sendo também mais fácil o manuseamento do fotocatalisador. Muitas técnicas podem ser usadas para preparar o material catalítico imobilizado na forma de filme [23–26], tais como, sol-gel, deposição química em fase vapor (CVD), pulverização catódica, entre outros. O método de pulverização catódica apresenta diversas vantagens, principalmente porque a estrutura, a cristalinidade, morfologia e propriedades ópticas dos filmes depositados podem ser modificados alterando os parâmetros de deposição. Além disso, é um método rápido, eficiente e de baixo custo.

Neste contexto, o projecto desenvolvido tem como objectivo principal, o desenvolvimento de nano-compósitos de semicondutores do tipo TiO_2/WO_3 , ou trocar a ordem das camadas, na forma imobilizada pela técnica de pulverização catódica (sputtering), com potencial aplicação como material fotocatalítico. Os parâmetros do plasma, que tem uma enorme influência nas propriedades dos filmes obtidos por sputtering, serão optimizados até a obtenção de materiais com boa performance. Outro aspecto a optimizar será a ordem das camadas de óxidos.

Nos subcapítulos seguintes são descritos os conceitos de plasma, descarga magnetron, pulverização catódica, processos utilizados no desenvolvimento dos filmes finos neste projecto.

1.2 Plasmas

O plasma é um estado físico da matéria, semelhante a um gás, no qual grande parte dos átomos presentes se encontra ionizado. É o estado mais comum do universo, encontra-se presente em muitas manifestações da natureza (estrelas, relâmpagos, auroras boreais, etc.) e tem várias aplicações em muitas áreas (criação de luz de em lâmpadas fluorescentes, modificação de superfícies, entre outras).

Consegue-se criar um plasma (descarga DC luminescente) aplicando uma diferença de potencial numa atmosfera a baixa pressão, normalmente entre 10^{-1} e 10^{-3} mbar (Figura 1.3). Nestas condições, quando o primeiro par ião-electrão é criado por radioactividade natural ou por interacção da radiação cósmica, as partículas carregadas são aceleradas colidindo com mais átomos originando um processo de ionização em cascata (Figura 1.4). Os electrões são então acelerados no sentido do ânodo (positivo) e os iões para o cátodo (negativo). Os electrões têm uma mobilidade maior que os iões, sendo mais facilmente acelerados pelo campo eléctrico e logo são responsáveis pela maioria das ionizações. Os iões, que contêm uma massa maior, podem ser utilizados para ejectar material de um alvo e depositá-lo num substrato, como será explicado no capítulo 1.3.

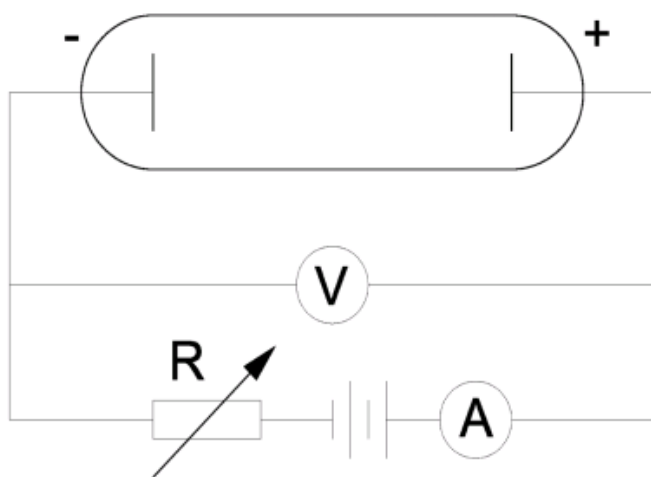


Figura 1.3 – Esquema da criação de uma descarga DC luminescente.

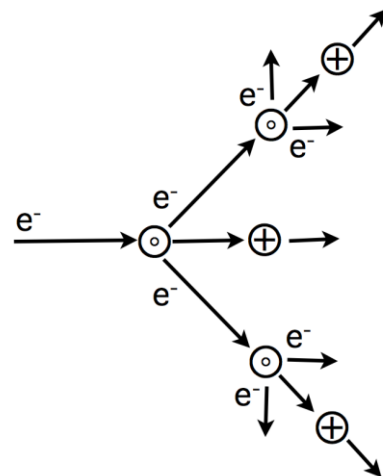


Figura 1.4 – Processo de ionização em cascata no início de uma descarga.

1.3 Pulverização Catódica

Numa descarga DC, os iões são acelerados na direcção do cátodo e os electrões na direcção do ânodo, devido ao campo eléctrico induzido. Ao se colocar um alvo no cátodo (neste projecto foram usados alvos de *W* ou *Ti*) e um substrato junto ao cátodo, consegue-se depositar material do alvo no substrato (ânodo) (Figura 1.5). Este processo é denominado de pulverização catódica e é um processo de deposição física a partir da fase vapor (PVD).

A deposição acontece pois os átomos de gás ionizado, (Ar e O_2 neste projecto), ao colidirem com o cátodo ejectam átomos do alvo em todas as direcções devido à transferência de momento linear, depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem, incluindo o substrato. Inversamente, os electrões dirigem-se para o ânodo, colidindo com átomos de gás, ionizando-o. Estas ionizações libertam ainda mais electrões, permitindo uma descarga auto sustentada.

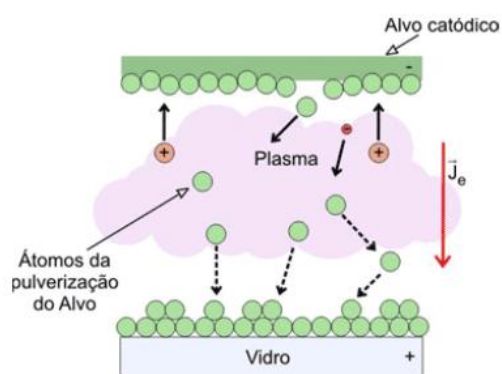


Figura 1.5 – Esquema a nível atómico da pulverização catódica.

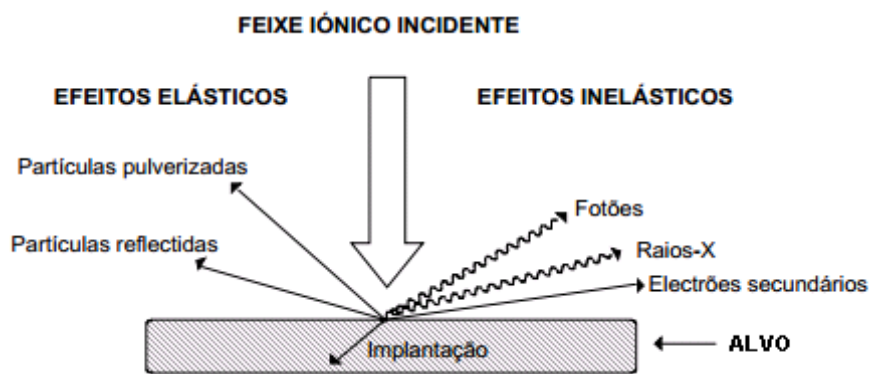


Figura 1.6 – Interação dos iões com a superfície e reacções possíveis.

Os iões ao colidirem com o alvo podem originar diferentes reacções, como é mostrado na Figura 1.6. Estes processos inerentes às colisões dependem não só da energia, massa e ângulo de incidência dos iões mas também da massa, textura, orientação e estrutura electrónica dos átomos do alvo [27]. Neste projecto foram usados alvos metálicos, o que faz com que sejam os processos elásticos os mais importantes, uma vez que os iões incidentes interagem com os átomos do alvo durante $\sim 10^{-14}$ s, tempo consideravelmente maior que o tempo de relaxação dos electrões de condução ($\sim 10^{-19}$ s). Mesmo que um dos iões incidentes perca energia excitando electrões de átomos do alvo, esta energia é imediatamente absorvida pelos electrões impossibilitando assim as colisões inelásticas.

A presença de portadores de carga torna o plasma electricamente condutor, sendo assim influenciável por campos magnéticos. O subcapítulo 1.3.1 mostra como se pode utilizar os campos magnéticos para se melhorar o desempenho da pulverização catódica.

1.3.1 Pulverização Catódica assistida por Cátodo Magnetrão

Ao se introduzir magnetos por trás do alvo, criando um campo magnético, introduz-se também um confinamento magnético do plasma, reportado a primeira vez por Thornton [28]. Na Figura 1.7 pode-se observar um esquema deste confinamento. As linhas de campo magnéticas criadas induzem os electrões a descreverem órbitas helicoidais em torno destas mesmas linhas. Este percurso, embora restrito às proximidades do alvo, vai ser bastante maior do que a distância cátodo-ânodo, havendo uma maior probabilidade de colisão entre electrões e átomos do gás,

originando uma maior ionização. Nestas colisões, os electrões perdem velocidade, até se imobilizarem, iniciando novo movimento helicoidal por acção do campo eléctrico [29], conseguindo-se uma redução do bombardeamento do substrato pelos electrões e consequentemente, reduzir as tensões e pressões de trabalho e um aumento da taxa de deposição.

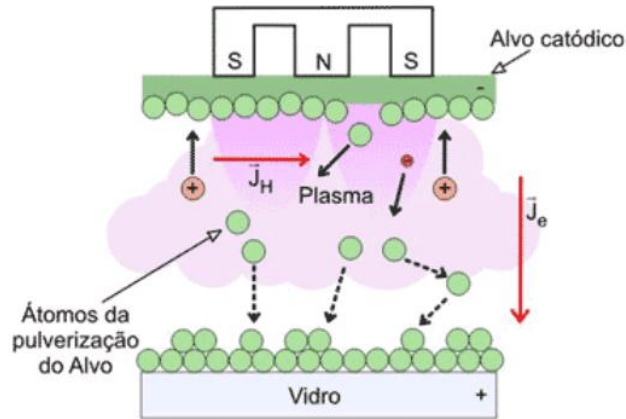


Figura 1.7 – Esquema da pulverização catódica com magnetron.

Os átomos dos elementos constituintes do alvo após serem ejectados tornam-se bastante reactivos, combinando-se facilmente com gases não nobres presentes na câmara. Para se evitar estas reacções bombeia-se a câmara até pressões muito baixas, denominada de pressão de limpeza, P_L , (10^{-5} – 10^{-6} mbar) e de seguida, enche-se a câmara com um gás nobre (neste projecto utilizou-se *Ar*) até à pressão desejada, denominada de pressão de trabalho (P_T). No entanto, pode-se desejar que ocorra uma reacção química entre os elementos ejectados do alvo e um determinado gás reactivo, podendo-se controlar o fluxo deste último de modo a se otimizar as pressões de trabalho. Neste projecto usaram-se alvos de *Ti* e *W* para se depositar óxidos destes elementos, mais precisamente TiO_2 e WO_3 , e utilizou-se para além de *Ar*, o gás reactivo, O_2 .

2 Sistema Experimental

Para se depositar os filmes finos utilizou-se a técnica de pulverização catódica DC assistida por magnetrão, a qual necessita de alto vácuo ($10^{-6} - 10^{-5}$ mbar). Para se conseguir pressões desta ordem usou-se o sistema da Figura 2.1. Este sistema, embora já existente no laboratório de Plasmas, teve que ser adaptado e optimizado para a realização de descargas reactivas, e.g. detectar fugas, colocação de entrada de gás reactivo (O_2) e de um termopar, construção de um *shutter*¹ e uma base para o termopar, entre outros.

Na Figura 2.1, observa-se a câmara de vácuo onde se realizaram as deposições estando, no seu interior, o cátodo e a base para os substratos. Na figura da direita, observa-se também, de cima para baixo, o mostrador dos controladores da bomba turbomolecular e dos vacuómetros, *Pirani* e *Penning*, assim como as válvulas de agulha usadas para controlar os fluxos dos gases (árgon e oxigénio). Na parte inferior encontram-se montadas as tubagens de água para o arrefecimento do cátodo magnetrão utilizado e da bomba turbomolecular. Encontram-se também as tubagens dos gases, *Ar* e O_2 e a alimentação do cátodo, que é realizada por uma fonte de tensão Huttinger PFG 10000 DC.

O vácuo primário é efectuado por uma bomba rotatória *Edwards E2M18* com uma velocidade de bombeamento de $20,5 \text{ m}^3/\text{h}$ e o alto vácuo é efectuado por uma bomba turbomolecular *Pfeiffer TMH 1001 P*, com uma velocidade de bombeamento de $331 \text{ m}^3/\text{h}$, para N_2 e *He*. A pressão é medida por uma unidade de medida de pressão, *Balzers TPG 300*. A esta estão ligados dois sensores de pressão, um vacuómetro do tipo *Pirani*, *Pfeiffer TPR 010* e um vacuómetro *Penning*, *Pfeiffer IKR 060*, que se encontram ligados directamente à câmara de vácuo. Um vacuómetro *Pirani* efectua as medições da pressão atmosférica até $\sim 8 \times 10^{-4}$ mbar, a partir da qual se utiliza um *Penning*. O esquema de vácuo encontra-se representado na Figura 2.1 (esquema da esquerda).

¹ Designação em inglês de obturador. Utilizar-se-á *shutter* no texto seguinte.

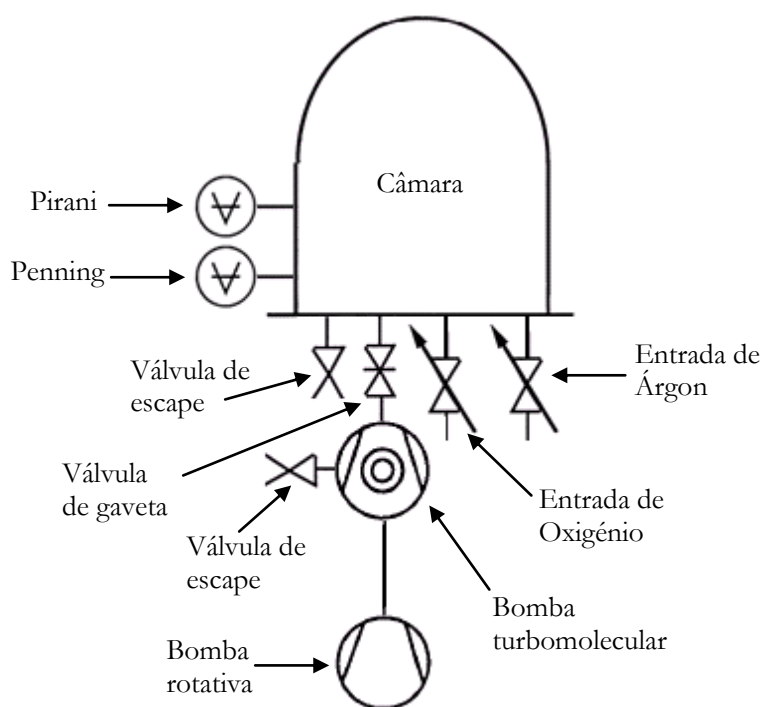


Figura 2.1 – À esquerda apresenta-se um esquema do sistema de vácuo utilizado para depositar os filmes, enquanto à direita observa-se uma fotografia do sistema.

Foi utilizado o detector de fugas por espectrometria de massa de hélio pertencente ao METROVAC. Foram detectadas fugas em alguns o-rings de flanges KF e ISO e fugas em algumas soldaduras de peças amovíveis, que foram resolvidas. Foi ainda detectada uma fuga numa das soldaduras da flange ISO da bomba turbomolecular, impossível de substituir, mas que foi resolvida, tapando com um vedante para fugas (da Kurt J. Lesker Co.). Com estas reparações conseguiu-se atingir pressões suficientemente baixas para limpar a câmara da maioria das partículas, reduzindo assim drasticamente a contaminação da deposição ($1,3 \times 10^{-6}$ mbar).

À entrada de árgon existente, foi adicionada uma entrada de oxigénio para o interior da câmara. Foram montadas, junto da unidade de leitura da pressão, válvulas de agulha para o controlo das pressões parciais dos gases.

Foi ainda montado um termopar do tipo K para medir a temperatura nos substratos. Durante o decorrer do trabalho experimental a utilização do termopar foi impossibilitada, após várias deposições, uma vez que as partes poliméricas do termopar se danificaram como consequência das elevadas temperaturas atingidas pelo substrato durante as deposições (> 100 °C).

Dentro da câmara de vácuo foi montado um cátodo magnetrão a 10 cm da base onde são colocados os substratos.

2.1 Cátodo

Neste projecto foi utilizado um cátodo magnetrão planar cilíndrico na deposição dos filmes finos. No interior do cátodo encontram-se magnetos permanentes de neodímio, criando um forte campo magnético, utilizado para o confinamento do plasma. A corrente eléctrica é distribuída uniformemente pelo cátodo e pelo alvo, proporcionando filmes uniformes.

O cátodo utilizado é constituído por: corpo, sistema magnético, alvo, blindagem e suporte isolador (Figura 2.2).

Durante uma descarga, o cátodo é sujeito a um potencial negativo enquanto a câmara está ligada à terra, provocando uma tensão entre eles. A blindagem do cátodo está também ligada à terra, impedindo os iões de acelerarem contra as partes laterais do cátodo, colidindo apenas com o alvo. Embora as potências de trabalho não sejam muito elevadas, as densidades de correntes são da ordem dos 600 A/m^2 , pelo que é necessário o arrefecimento do cátodo com um circuito interno de água.

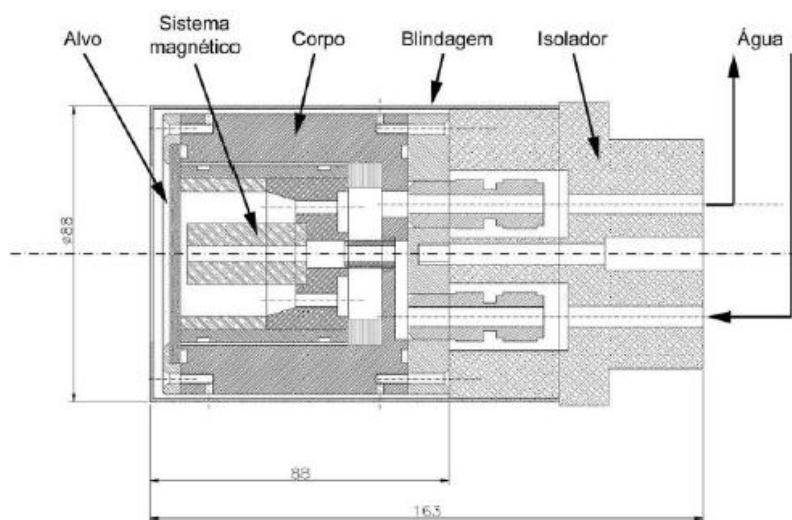


Figura 2.2 – Esquema da secção transversal de um cátodo semelhante ao utilizado. As cotas são em mm [30].

A fonte de tensão utilizada é de corrente contínua, da marca Huttinger, modelo PFG 10000 DC e funciona com uma potência máxima de 10 kW, tensão máxima de 1000 V e corrente máxima de 12,5 A.

Os alvos utilizados foram adquiridos à empresa GoodFellow, têm forma de disco com 6,5 cm de diâmetro e 3 mm de espessura e pureza de 99,95%, quer para os alvos de titânio quer para os alvos de tungsténio.

2.2 Procedimento experimental

Os filmes foram depositados maioritariamente em lâminas de vidro. Os substratos de vidro foram lavados, sucessivamente, com acetona, álcool isopropanol e água destilada, usando um banho de ultra-sons de 1 min em cada uma das soluções. Posteriormente, os substratos foram secos com azoto comprimido, eliminando assim qualquer contaminante que pudesse existir na superfície.

Os substratos foram colocados na câmara de vácuo, directamente por baixo do cátodo, a 10 cm de distância, posicionados como demonstrado na Figura 2.3. Nesta figura encontram-se também representadas as dimensões dos substratos utilizados.

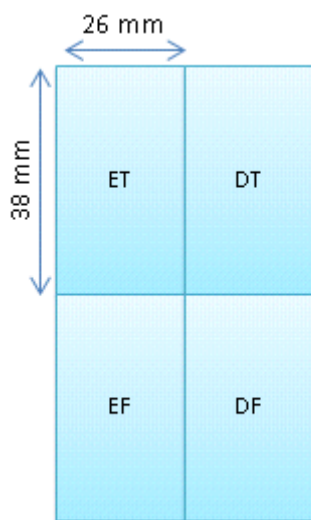


Figura 2.3 – Disposição das amostras dentro da câmara de vácuo durante uma deposição. ET – Esquerda Trás, DT – Direita Trás, EF – Esquerda Frente e DF – Direita Frente.

Os materiais fotocatalíticos propostos foram compósitos do tipo TiO_2/WO_3 ou trocando a ordem das camadas, WO_3/TiO_2 . Para efeitos de comparação e também seleccionar as condições de deposição que permitam obter compósitos com as características pretendidas, foram feitos filmes finos de TiO_2 e de WO_3 , isoladamente.

Os parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento dos filmes do TiO_2 foram escolhidos tendo por base o estudo realizado pelo grupo onde este projecto foi desenvolvido, enquanto que as condições para os filmes de WO_3 foram escolhidas utilizando parâmetros de deposição de filmes de WO_3 reportados na literatura e que apresentavam características semelhantes às que se pretendia desenvolver [31].

O procedimento utilizado na preparação dos óxidos e posteriormente, na preparação dos compósitos foi semelhante e engloba várias etapas que a seguir se descrevem. A câmara de vácuo foi fechada, assim como as válvulas de escape e abriu-se a válvula de gaveta. A câmara de vácuo foi

bombeada com a bomba rotatória até $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ mbar, pressão a qual a bomba turbomolecular foi accionada. Quando a pressão dentro da câmara de vácuo atinge $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ mbar, chamada de pressão de limpeza, P_L (uma vez que retira a maior parte das partículas do ar permitindo a criação de uma atmosfera controlada dentro da câmara,) fecha-se a válvula de gaveta, até um determinado ponto, e abre-se a válvula de entrada de argon, até à pressão total desejada, P_T . A válvula de gaveta necessita de ser fechada, embora não totalmente, para haver um equilíbrio entre a entrada de argon e a saída, conduzida pelas bombas. Com o *shutter* entre o alvo e o substrato, aplica-se a potência desejada, P , com uma fonte de potência DC, de forma a efectuar a limpeza da superfície do alvo dos óxidos que se formam quando o alvo entra em contacto com o ar. Efectua-se uma limpeza do alvo de $\sim 2 - 3$ min antes de qualquer deposição.

Após a limpeza, abre-se a válvula de gaveta novamente, até a pressão atingir P_L . Fecha-se a válvula de gaveta, não totalmente, e abre-se a entrada de oxigénio, controlando-se o fluxo com uma válvula de agulha, atingindo assim a pressão parcial de oxigénio desejada, P_{O_2} . A partir deste momento, começa-se a controlar a entrada de argon, aumentando a pressão da câmara para a P_T desejada. Neste momento é aplicada a potência P pretendida ao cátodo e, quando o plasma estabiliza, afasta-se o *shutter* do cátodo, iniciando assim a deposição, controlando o tempo de deposição, t , por um cronómetro.

Quando se atinge o t desejado, desliga-se a fonte de tensão, fecha-se as entradas de gás e abre-se a válvula de gaveta, bombeando a câmara novamente para $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ mbar. Os filmes arrefecem em vácuo, para impedir a interacção entre o ar e os filmes ainda quentes, reduzindo assim a contaminação destes.

Os parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento dos filmes de TiO_2 , WO_3 e dos compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 encontram-se nas tabelas 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente.

Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição utilizados e temperatura que os substratos atingem no desenvolvimento de filmes de TiO_2 .

O_2 (%)	P_T (mbar)	P (W)	V (V)	I (A)	t (min)	$T_{substrato}$ (°C)
10	8×10^{-3}	1000	458	2,18	25	97,2
15	8×10^{-3}	1000	443	2,26	25	100,2
25	8×10^{-3}	1000	431	2,32	25	99,6
50	8×10^{-3}	1000	412	2,43	25	107,2
10	8×10^{-3}	1000	470	2,13	80	99,9
15	8×10^{-3}	1000	455	2,20	80	101,5
25	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80	106,9
50	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80	107,3

Tabela 2.2 - Parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de filmes de WO₃.

O ₂ (%)	P _T (mbar)	P (W)	V (V)	I (A)	t (min)
50	$1,2 \times 10^{-2}$	100	490	0,20	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	150	509	0,29	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	200	541	0,37	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	250	541	0,46	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	300	537	0,56	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	350	583	0,60	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	400	576	0,69	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	450	576	0,78	25
50	$1,2 \times 10^{-2}$	600	595	1,01	25
50	4×10^{-3}	200	462	0,43	25
50	8×10^{-3}	200	501	0,40	25
10	$1,2 \times 10^{-2}$	300	548	0,55	25
15	$1,2 \times 10^{-2}$	300	587	0,51	25
25	$1,2 \times 10^{-2}$	300	599	0,50	25
75	$1,2 \times 10^{-2}$	300	521	0,58	25
100	$1,2 \times 10^{-2}$	300	482	0,62	25
10	$1,2 \times 10^{-2}$	200	568	0,35	25
100	$1,2 \times 10^{-2}$	400	486	0,82	25

Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de compósitos TiO₂/WO₃. Nas linhas denominadas por TiO₂ encontram-se os parâmetros utilizados no desenvolvimento da 1ª camada, de TiO₂, destes compósitos enquanto nas linhas TiO₂/WO₃ encontram-se os parâmetros utilizados na deposição da 2ª camada, WO₃.

	O ₂ (%)	P _T (mbar)	P (W)	V (V)	I (A)	t (min)
TiO ₂	10	8×10^{-3}	1000	470	2,13	80
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	350	583	0,60	25
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	400	607	0,66	25
TiO ₂	15	8×10^{-3}	1000	455	2,20	80
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	350	583	0,60	25
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	400	607	0,66	25
TiO ₂	25	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	350	583	0,60	25
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	400	607	0,66	25
TiO ₂	50	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	350	583	0,60	25
TiO ₂ /WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	400	607	0,66	25

Tabela 2.4 - Parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de compósitos WO₃/TiO₂.

	O ₂ (%)	P _T (mbar)	P (W)	V (V)	I (A)	t (min)
WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	350	583	0,60	25
WO ₃ /TiO ₂	10	8×10^{-3}	1000	470	2,13	80
WO ₃ /TiO ₂	15	8×10^{-3}	1000	455	2,20	80
WO ₃ /TiO ₂	25	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80
WO ₃ /TiO ₂	50	8×10^{-3}	1000	435	2,30	80

WO ₃	50	$1,2 \times 10^{-2}$	400	576	0,69	25
WO ₃ /TiO ₂	10	8×10^{-3}	1000	470	2,13	80
WO ₃ /TiO ₂	15	8×10^{-3}	1000	455	2,20	80
WO ₃ /TiO ₂	25	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80
WO ₃ /TiO ₂	50	8×10^{-3}	1000	435	2,30	80
WO ₃	10	$1,2 \times 10^{-2}$	200	568	0,35	25
WO ₃ /TiO ₂	10	8×10^{-3}	1000	470	2,13	80
WO ₃ /TiO ₂	15	8×10^{-3}	1000	455	2,20	80
WO ₃ /TiO ₂	25	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80
WO ₃	100	$1,2 \times 10^{-2}$	400	486	0,82	25
WO ₃ /TiO ₂	10	8×10^{-3}	1000	470	2,13	80
WO ₃ /TiO ₂	15	8×10^{-3}	1000	455	2,20	80
WO ₃ /TiO ₂	25	8×10^{-3}	1000	419	2,39	80

De um modo geral, os filmes obtidos por esta técnica são amorfos ou pouco cristalinos, pelo que depois de terem sido caracterizados do ponto de vista estrutural, morfológico e óptico foram sujeitos a um tratamento térmico. Este procedimento tem como objectivo promover o crescimento de filme cristalino, dado que tem sido referenciado que o grau de cristalinidade é um dos parâmetros determinantes na actividade fotocatalítica.

O tratamento térmico foi realizado num forno tubular *TERMOLAB, Fornos Eléctricos, Lda.* a uma temperatura de 400°C, ao ar durante 4 horas. Para os filmes de *TiO₂*, foi utilizado um tratamento térmico com aquecimento e arrefecimento bruscos, na medida em que os filmes foram colocados e retirados do forno quando este se encontrava a 400 °C, deixando-se posteriormente arrefecer no exterior até à temperatura ambiente.

Para os filmes de *WO₃* e para os compósitos *TiO₂/WO₃*, e *WO₃/TiO₂*, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico (T^oI) com aquecimento e arrefecimento em rampa, de 5 °C/min . O tempo de permanência a 400 °C foi também de 4 h. Estas amostras não foram sujeitas ao mesmo tratamento térmico que os filmes de *TiO₂*, uma vez que estudos revelam que com este tipo de tratamento, aumentam as tensões mecânicas nos filmes de *WO₃* depositados, resultando em filmes com má aderência e estabilidade mecânica.

3 Técnicas de caracterização

Neste capítulo são descritos de forma resumida os fundamentos das técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos filmes obtidos, bem como o procedimento utilizado.

3.1 Difracção de Raios-X

Os raios-X são ondas electromagnéticas com um comprimento de onda de 5 pm a 1 nm. Para a caracterização de materiais cristalinos, o comprimento de onda mais útil é de $\sim 1 \text{ \AA}$, uma vez que este é comparável com a distância interplanar em cristais. A interacção entre os raios-X e a amostra pode resultar na transferência de energia (dispersão inelástica) e na conservação de energia (dispersão elástica). Esta última designa-se por difracção de raios-X e encontra-se esquematizada na Figura 3.1 [32].

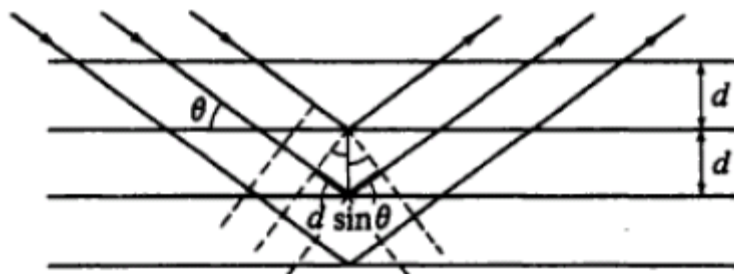


Figura 3.1 - Difracção de raios-X numa rede cristalina.

A difracção dos raios-X num cristal é explicada pela lei de Bragg (Eq. 3.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d representa a distância interplanar e θ o ângulo de Bragg. Para que seja detectado um pico de difracção, terá de existir uma interferência construtiva entre os vários feixes difractados pelos vários planos de uma rede cristalina.

A difracção de raios-X é uma técnica vastamente utilizada na caracterização estrutural de cristais, uma vez que todos os cristais apresentam um padrão de difracção característico (raios-X difractados pelos planos hkl) tornando possível a identificação da(s) fase(s) presentes nos mesmos. As diferentes fases cristalinas são identificadas através das posições dos picos (2θ), as suas intensidades relativas e respectivos planos (dados pelos índices de Miller, hkl).

O difractómetro de raios-X utilizado no âmbito deste projecto foi um difractómetro automático *Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO*, ($\theta/2\theta$), equipado com um detector *X'Celerator*, com aquisição automática de dados através do *software X'Pert Data Collector*, disponível através de colaboração com a FCUL. Como radiação incidente utilizou-se a $K\alpha$ de uma ampola de cobre,

operando com uma corrente de 30 mA e uma tensão de 40 kV. Para o registo dos difractogramas, foi feito um varrimento contínuo com uma variação de ângulo 2θ , entre 10° e 90° , com um passo de $0,017^\circ$ (2θ) e um tempo de aquisição de 20s/passo.

3.2 Espectroscopia Raman

Quando a radiação interage com a matéria, parte dessa radiação vai ser absorvida, reflectida, ou transmitida. Uma pequena parte da radiação é dispersa, interagindo com a amostra, excitando as moléculas para um nível de energia virtual. Este fenómeno só ocorre para frequências específicas, características das ligações moleculares. Uma vez que o estado excitado virtual é altamente instável, as moléculas voltam instantaneamente ao nível fundamental, libertando um fóton. Quando se faz incidir radiação electromagnética num material, observa-se vários processos diferentes: absorção no infravermelho, dispersão de Rayleigh, de Raman Stokes e de Raman anti-Stokes (Figura 3.2). São estes dois últimos que caracterizam a espectroscopia de Raman. No caso do fenómeno de Stokes, o fóton emitido apresenta uma energia menor que a do fóton incidente, pois a molécula retorna a um nível vibracional excitado, em vez do fundamental. No fenómeno de anti-Stokes, o fóton emitido apresenta uma energia maior que a do fóton incidente, pois a molécula parte de um nível vibracional excitado, retornando ao estado vibracional fundamental. Apesar de ambos provocarem o efeito Raman, geralmente apenas o fenómeno Stokes é utilizado, pois a intensidade é maior do que para o fenómeno anti-Stokes.

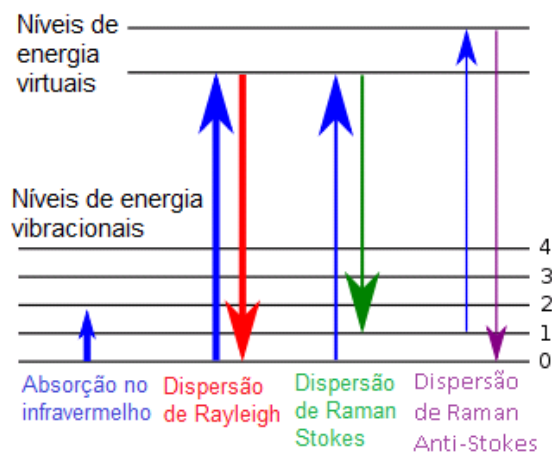


Figura 3.2 – Diagrama dos níveis de energia, mostrando os estados envolvidos em análises de espectroscopia de Raman.

O deslocamento de Raman, $\Delta\omega$, é calculado através dos comprimentos de onda da radiação incidente, λ_I , e da radiação emitida, λ_E , utilizando a Eq. 3.2.

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_I} - \frac{1}{\lambda_E} \right) \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde $\Delta\omega$ vem em cm^{-1} e os comprimentos de onda vêm em nm. O deslocamento de Raman fornece informações sobre os modos vibracionais e rotacionais das moléculas presentes na amostra.

Utilizou-se um espectrómetro de Raman dispersivo da marca *Horiba Jobin Yvon*, modelo *LabRaman 300*, disponível no Departamento de Conservação e Restauro da FCT/UNL através de colaboração.

Encontra-se equipado com um microscópio *Olympus* com várias objectivas, apesar de apenas ter sido utilizado a de x100, a qual permite uma resolução espacial de 2 μm . A resolução espectral é de 2 cm^{-1} . Foi usado um laser Nd:YAG, com um comprimento de onda de 532 nm, com a potência de 17mW e um filtro D0.6 que permite a passagem de 25% do laser. Antes de efectuar qualquer análise procedeu-se à calibração do aparelho com um padrão de silício, cuja banda mais intensa se encontra aos $520,6 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

3.3 Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM)

O microscópio electrónico de varrimento (SEM - Scannig Electron Microscopy) é um tipo de microscópio capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra.

Num SEM típico, os electrões são emitidos termoionicamente a partir de um filamento (cátodo), normalmente de tungsténio ou de hexaboreto de lantânio, e são acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter-se electrões por efeito de campo (emissão de electrões devido a campos electromagnéticos exteriores, nomeadamente o ânodo).

O feixe de electrões é então focalizado num ponto de diâmetro de 0,4 – 0,5 nm na amostra. A interacção entre o feixe de electrões e a amostra resulta na catodoluminescência, emissão de electrões secundários, electrões retrodifundidos (*backscattered electrons*), raios-X e electrões de Auger, (Figura 3.3). As energias dos electrões secundários e retrodifundidos são então detectadas, a partir das quais é feita a imagem da superfície da amostra.

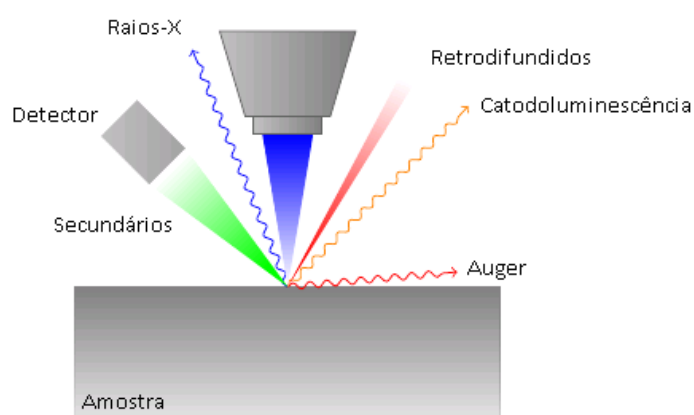


Figura 3.3 - Resultado da interação do feixe de electrões com a amostra.

3.3.1 Caracterização da superfície e secção transversal dos filmes finos

Foi usado um microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM-7001F do Instituto Superior Técnico da UTL, para analisar a superfície dos filmes depositados neste projecto, assim como a sua secção transversal.

Antes da análise de SEM, os filmes foram previamente revestidos por um filme crómio de 27 nm de espessura, com o objectivo de tornar a superfície dos filmes mais condutora. O filme de crómio foi depositado por sputtering durante 60 s a uma taxa de deposição de 27 nm/s. Com este equipamento, é possível obter imagens da superfície dos filmes e imagens da secção transversal, que permitem estimar a espessura dos filmes. A Figura 3.4 apresenta uma imagem captada por SEM da secção transversal de um filme de WO_3 . Visto que o posicionamento da amostra tem uma inclinação em relação ao eixo de incidência do feixe de electrões, a espessura medida, d_{obs} , através da imagem de SEM não é a espessura real do filme. Aplica-se então a correcção indicada, apresentada na Eq. 3.4.

$$d_{SEM} = \frac{d_{obs}}{\cos 20^\circ} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Esta equação trigonométrica pode ser deduzida através da geometria envolvida, apresentada na Figura 3.5.

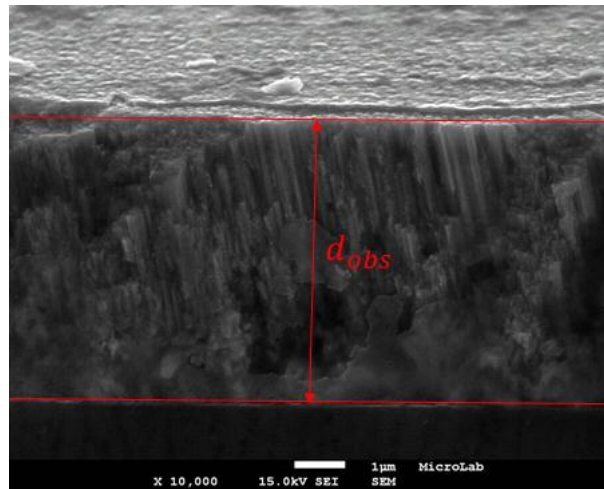


Figura 3.4 – Exemplo de uma imagem de SEM da secção transversal de um filme de WO_3 , com tratamento térmico, depositado com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=600$ W e $t=25$ min.

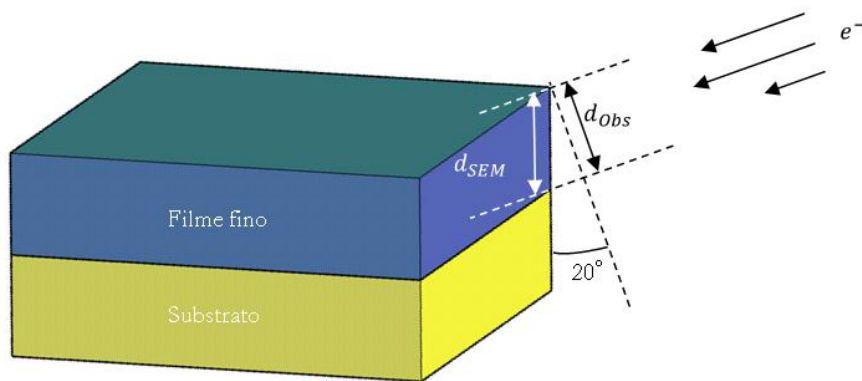


Figura 3.5 – Esquema da geometria presente no cálculo da espessura dos filmes finos através das imagens SEM da secção transversal.

3.4 Microscopia de Forças Atómicas (AFM)

Esta microscopia consiste na análise da morfologia da superfície de uma amostra com uma ponta. Esta ponta encontra-se montada na extremidade de uma viga, com uma constante de mola conhecida. Quando a ponta está próxima da superfície da amostra, a viga é deflectida devido maioritariamente às forças de van der Waals entre a ponta e a amostra, embora também existam outras forças menos significativas (como as magnéticas e as coulombianas). As forças de van der Waals dependem de diversos factores como os materiais constituintes da amostra e a ponta, a distância entre elas, a geometria da ponta, contaminações da superfície da amostra, etc.

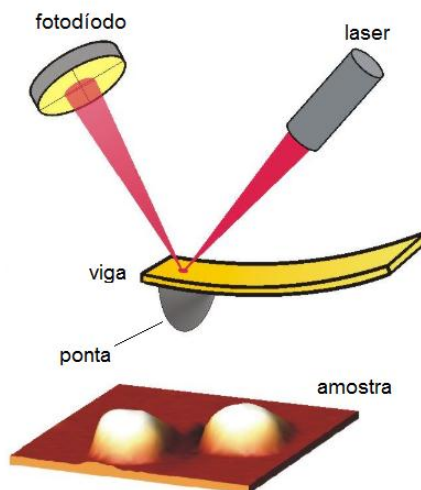


Figura 3.6 – Esquema básico de funcionamento do AFM.

A ponta faz o varrimento de uma área da amostra, medindo ponto a ponto. A combinação desses dados permite obter uma imagem topográfica dessa superfície.

Existem dois modos principais de trabalho do AFM, diferenciando no tipo de forças envolvidas e a distância entre a ponta e a amostra no momento do varrimento. Neste projecto apenas foi utilizado

o modo de contacto. Neste modo, a ponta é mantida a apenas alguns angströms da superfície da amostra (distância característica da ligação química).

À medida que é feito o varrimento da superfície da amostra, as forças envolvidas deflectem a viga, acompanhando a morfologia da superfície (Figura 3.7). As forças de van der Waals compensam as forças atractivas, mantendo constante a distância entre a ponta e a amostra.

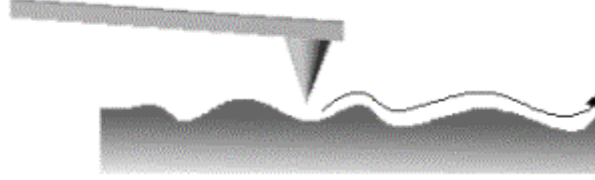


Figura 3.7 – Esquema do varrimento da superfície utilizando AFM em modo contacto.

Geralmente encontram-se duas outras forças envolvidas numa medição em modo de contacto: a força de capilaridade, exercida pela película de água normalmente presente no meio ambiente; e a força exercida pela viga (com uma constante elástica conhecida). A força de capilaridade é constante, uma vez que depende da distância ponta-amostra, que é constante. Assim sendo, a única força variável é a exercida pela viga, da qual se conhece a constante elástica.

3.4.1 Caracterização da superfície dos filmes finos

Os filmes finos foram analisados num *AFM Explorer TMX2000*, da *Topometrix*, existente no laboratório de plasmas do CEFITEC, e o seu estudo foi feito utilizando o *software* de análise de superfícies, *Gwyddion* [33].

Para a aquisição de imagens da superfície de cada filme, foram realizadas três a quatro medidas em diferentes pontos da amostra, de modo a haver a garantia da reprodutibilidade da medida.

A partir das imagens topográficas, de áreas de varrimento de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ e utilizando o software de análise dos dados, fez-se o tratamento e determinou-se a rugosidade média, R_a e o desvio médio quadrático, R_{RMS} , os quais são definidos pelas Eq. 3.4 e Eq. 3.5. O R_a é um valor médio, pelo que pode não caracterizar directamente o estado da superfície. Para uma análise mais completa, foi calculado o R_{RMS} , no qual, as grandes variações da morfologia são mais sentidas.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h_i(x)|^2 dx} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Sendo que $h(x)$ é a variação da posição da ponta no eixo normal à amostra, em relação ao perfil médio, como se pode observar na Figura 3.8.

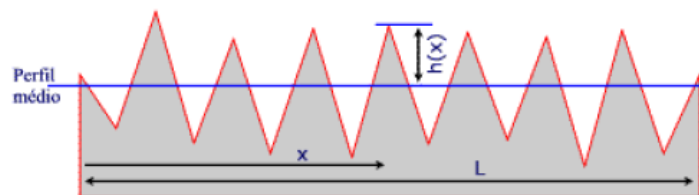


Figura 3.8 – Seção transversal de uma amostra, mostrando as variáveis utilizadas no cálculo de R_a e RMS.

3.5 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia de UV-vis foi utilizada com o objectivo de estudar a propriedades ópticas dos filmes, nomeadamente determinar a espessura e a energia do hiato óptico.

Foi usado um espectrofotómetro de 2 feixes (o esquema da Figura 3.9 exemplifica o funcionamento) para medir a transmitância dos filmes. A transmissão do espectro ultravioleta e visível da luz pode ser usada para calcular a espessura e a energia do hiato óptico dos filmes, como visto mais à frente.

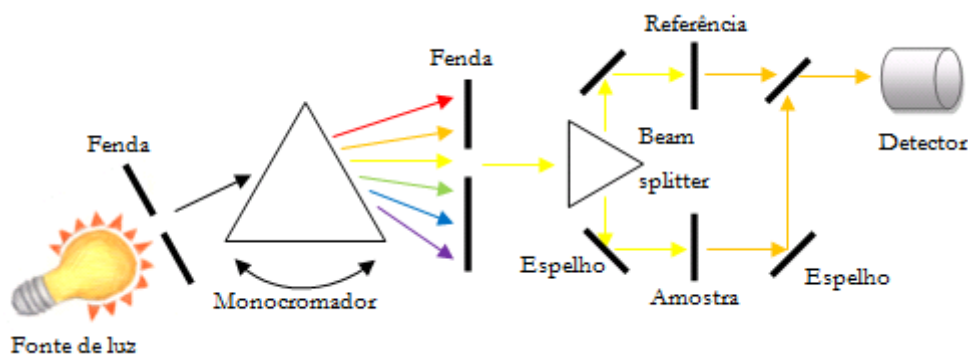


Figura 3.9 - Esquema do funcionamento de um espectrofotómetro de 2 feixes.

A Figura 3.9 mostra um esquema do funcionamento de um espectrofotómetro de 2 feixes. Observa-se uma fonte de luz que é colimada e que passa através de um selector de comprimento de onda, λ , que percorre um certo intervalo de λ . Esse feixe monocromático é então dividido atravessando a amostra que queremos medir e uma amostra de referência (que neste projecto, é o substrato), chegando ao detector. É feita então a subtracção do sinal da referência no sinal da amostra, resultando apenas a transmitância do filme depositado.

O espectrofotómetro usado foi um Shimadzu UV-2101PC, existente no laboratório de Plasmas e Aplicações do CEFITEC. Este espectrofotómetro mede a transmissão em função do comprimento de onda (de 190 a 900 nm). Foram usadas duas lâmpadas, uma de radiação ultravioleta (de

deutério) e outra de radiação visível e infravermelhos curtos (de halógeno, com potência de 500 W).

A mudança de lâmpada estava programada para ocorrer a 360 nm, o que se encontra a meio do declive utilizado para o cálculo da energia do hiato óptico. Assim, fez-se a alteração da mudança de lâmpada para o comprimento de onda de 302 nm.

Neste espectrofotómetro é utilizado como detector, um fotomultiplicador R-928. Foram obtidos espectros de transmitância entre 190 e 900 nm, a uma velocidade de análise de 50 nm/min e utilizando sempre como amostra de referência, o substrato (lâmina de vidro).

Na Figura 3.10 pode-se observar a título de exemplo um espectro de transmitância de um filme de WO_3 obtido no espectrofotómetro. Observa-se uma diminuição abrupta dos valores de transmitância para λ aproximadamente < 350 nm, observado em todos os filmes desenvolvidos no âmbito deste projecto. Este efeito é causado pelas transições de electrões interbandas.

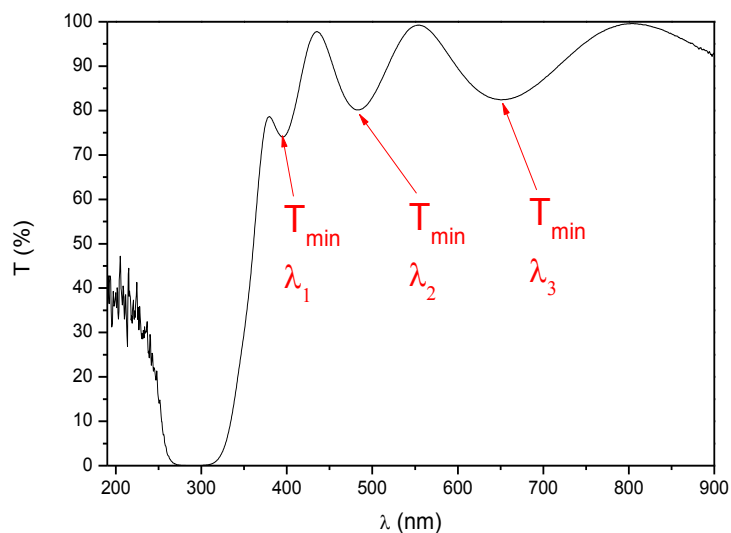


Figura 3.10 – Exemplo de um espectro de transmitância de um filme de TiO_2 , sem tratamento térmico, depositado com 50% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

A partir dos espectros da transmitância e utilizando o método de Swanepoel, que considera dois mínimos de transmitância, T_{min} , e respectivos comprimentos de onda, λ , pode-se obter o índice de refração, n , espessura, d , e a energia do hiato óptico, E_g , dos filmes finos [34]. No entanto, para o cálculo destas propriedades é necessário o valor do índice de refração dos substratos.

Para a determinação do índice de refração do vidro, n_2 , o espectrofotómetro foi calibrado em relação ao ar e foi realizada uma medida de transmitância de um substrato igual aos utilizados neste projecto. A partir do espectro de transmitância, foi calculado o índice de refração do substrato de vidro para cada comprimento de onda a partir da Eq. 3.6.

$$n_2(\lambda) = \frac{1 + \sqrt{1 - T^2(\lambda)}}{T(\lambda)} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Obteve-se então o espectro observado na Figura 3.11.

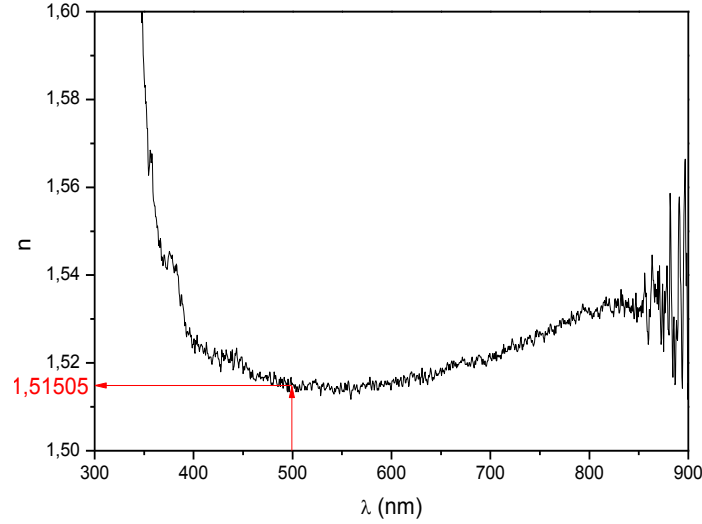


Figura 3.11– Índice de refração do vidro em função do comprimento de onda.

Como se pode verificar na Figura 3.11, n_2 no espectro visível é aproximadamente constante. Pode-se assim retirar um valor médio de n_2 . O método utilizado para o cálculo da espessura e a energia do hiato óptico, método de *Swanepoel* [34], é mais preciso em comprimentos de onda de ~ 500 nm, portanto, foi retirado o valor do índice de refração do vidro nos 500 nm, o qual toma o valor de 1,51505. Este valor está de acordo com os resultados obtidos para substratos de vidro por Sreemany et al [35].

Com uma incidência normal do feixe de luz, o índice de refração dos filmes n , depende de T_{min} de acordo com a Eq. 3.7.

$$n = \sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \quad \text{Eq. 3.7}$$

A partir da Eq. 3.7 consegue-se obter n em duas T_{min} . A partir destes índices de refração e correspondentes comprimentos de onda é possível calcular as espessuras dos filmes finos a partir da Eq. 3.8.

$$d = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2[n(\lambda_{m+1})\lambda_m - n(\lambda_m)\lambda_{m+1}]} \quad \text{Eq. 3.8}$$

onde λ_m , λ_{m+1} , $n(\lambda_m)$ e $n(\lambda_{m+1})$ são os comprimentos de onda e índices de refração do filme correspondentes ao mínimo de transmissão de ordem m e $m + 1$.

Para o cálculo da E_g foi calculado previamente o coeficiente de absorção α , que se relaciona com a transmitância, em comprimentos de onda próximos do hiato óptico, de acordo com a Eq. 3.9 [36].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Eq. 3.9}$$

E_g pode ser calculada utilizando α , através do método de Tauc (Eq. 3.10) [37].

$$\alpha E_f = (E_f - E_g)^m \quad \text{Eq. 3.10}$$

onde α é o coeficiente de absorção (em cm^{-1}), $E_f = \frac{hc}{\lambda}$ é a energia dos fótons de excitação (em eV), e m é um parâmetro que caracteriza o processo de absorção óptica; teoricamente, é igual a $1/2$, 2 , $3/2$ ou 3 para transições permitidas directas, permitidas indirectas, proibidas directas e proibidas indirectas, respectivamente. Os valores calculados que melhor se ajustam aos valores experimentais para a maioria dos filmes de óxidos acontece quando $m = 2$ [35]. Neste trabalho foi então utilizado $m = 2$.

Extrapolando as variações lineares observadas nos gráficos de $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função da energia dos fótons incidentes para o eixo das abcissas, pode-se determinar E_g , como se pode observar na Figura 3.12. Este procedimento foi utilizado para determinar os parâmetros ópticos dos filmes de TiO_2 e WO_3 , que serão analisados no capítulo seguinte.

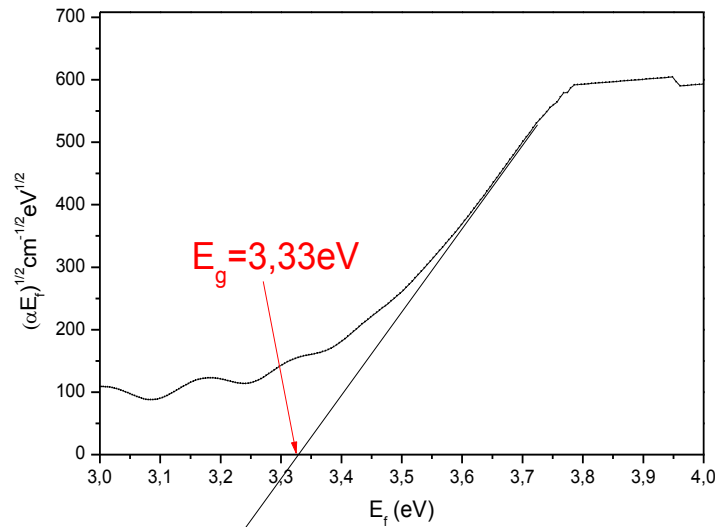


Figura 3.12 – Exemplo de um gráfico $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usado para o cálculo de E_g para o filme de TiO_2 as-cast depositado com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

4 Tratamento e Discussão dos Resultados

Como foi referido anteriormente, pretendeu-se com este trabalho preparar materiais fotocatalíticos na forma imobilizada em substratos de vidro pela técnica de pulverização catódica DC, para serem aplicados em contexto ambiental (degradação de soluções aquosas de corantes utilizados na indústria têxtil).

Os materiais fotocatalíticos propostos foram compósitos do tipo TiO_2/WO_3 ou trocando a ordem das camadas, WO_3/TiO_2 .

Para efeitos de comparação e também seleccionar as condições de deposição que permitam obter compósitos com as características pretendidas, foram feitos filmes finos de TiO_2 e de WO_3 , isoladamente. Os filmes produzidos foram analisados por Difracção de Raios-X (XRD), Espectroscopia de Raman, Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Microscopia de Força Atómica (AFM) e espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis).

4.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Tendo em conta o estudo realizado pelo grupo onde este trabalho foi realizado e que foi recentemente publicado [36] foram preparados filmes de TiO_2 por pulverização catódica, para diferentes percentagens de O_2 e para dois tempos de deposição distintos (com os parâmetros referenciados na Tabela 2.1, no capítulo 2.2). Este estudo teve como objectivo estudar a influência destes dois parâmetros de deposição nas características morfológicas e estruturais dos filmes de TiO_2 e otimizar as suas propriedades catalíticas (obter filmes com a estrutura cristalina anatase e minimizar E_g). Além disso, pretendeu-se também seleccionar os filmes de TiO_2 mais promissores para serem utilizados no desenvolvimento dos compósitos TiO_2/WO_3 e vice-versa.

Todas as deposições foram realizadas a pressão total constante no valor de $P_T = 8 \times 10^{-3}$ mbar e para uma potência aplicada $P = 1000$ W.

4.1.1 Variação da percentagem de oxigénio

Neste estudo depositaram-se filmes de TiO_2 com $P_T = 8,0 \times 10^{-3}$ mbar, $P = 1000$ W e $t = 80$ min e variou-se a percentagem de oxigénio presente na câmara de sputtering (10, 15, 25 e 50% de O_2). Foi realizado também um estudo idêntico, mas com um tempo de deposição de $t = 25$ min.

4.1.1.1 80min de tempo de deposição

Como referido anteriormente, desenvolveram-se filmes finos de TiO_2 com um tempo de deposição de 80 min, variando a percentagem de oxigénio na descarga e de acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo 2.2. Estes filmes foram analisados por XRD, espectroscopia de Raman e espectroscopia UV-Vis.

A caracterização estrutural dos filmes de TiO_2 depositados (as-cast ²) revela que, à excepção do filme depositado com 10% de O_2 , que é amorfo, todos os outros filmes exibem alguma cristalinidade, como se pode ver na Figura 4.1; o filme de TiO_2 obtido com 15% de O_2 apresenta um pico típico da fase anatase, a $2\theta = 37,9^\circ$, correspondente ao plano (0 0 4), enquanto que os filmes depositados com 25 e 50% de O_2 apresentam o pico a $2\theta = 25,3^\circ$, correspondente ao plano (1 0 1). É conhecido, que os dois factores principais que promovem o crescimento cristalino durante o processo de *sputtering* ³ são: a energia térmica induzida por aquecimento do substrato e a energia das partículas “ejectadas” do alvo, incidentes na superfície do substrato. Neste estudo, os substratos não foram intencionalmente aquecidos, mas durante os depósitos dos filmes de TiO_2 , a temperatura do substrato foi monitorizada por um termopar e verificou-se que a temperatura variou entre $99,9^\circ\text{C}$ e $107,3^\circ\text{C}$, com o aumento da % O_2 . Desta forma, estes resultados evidenciam que, por um lado a subida na temperatura do substrato que é observada durante as deposições resulta do processo de *sputtering* (impacto das partículas no substrato) e por outro lado, para percentagens de O_2 na descarga superiores a 15%, a temperatura que o substrato atingiu foi suficiente para promover alguma cristalinidade. Estas partículas que colidem com o substrato aquecendo-o podem ser partículas ejectadas do alvo (átomos de Ti , moléculas de TiO e TiO_2 ou agregados de TiO_2) [39,40], electrões energéticos, iões negativos (O^-) e átomos neutros reflectidos do alvo (de árgon ou oxigénio).

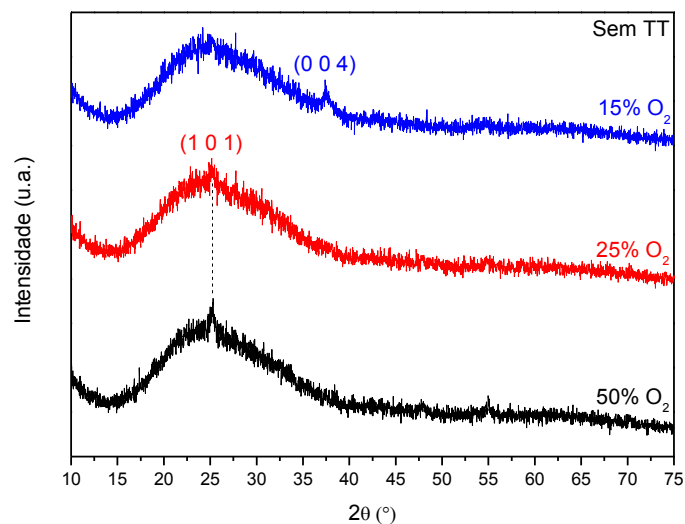


Figura 4.1 – Difractogramas de raios-X de filmes de TiO_2 as-cast depositados para diferentes % O_2 , $P_T=8\times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

² as-cast corresponde aos filmes obtidos após as deposições [38].

³ Inglês para pulverização catódica.

Utilizar-se-ão estas designações no texto que se segue.

Tendo em conta que a cristalinidade é um factor determinante na actividade fotocatalítica, todos os filmes de TiO_2 foram submetidos a tratamento térmico a $400^\circ C$ durante 4 horas ao ar, de forma a promover o crescimento cristalino.

Na Figura 4.2 são apresentados os difractogramas dos filmes de TiO_2 com tratamento térmico. Vê-se que todos os filmes após o tratamento térmico apresentam picos típicos da fase anatase, sendo que o filme depositado com 10% de O_2 é o que apresenta maior grau de cristalinidade, com crescimento preferencial na direcção (0 0 4), o que também é observado para o filme obtido com 15% de O_2 . Para percentagens de $O_2 \geq 25\%$ na câmara de sputtering, verifica-se que os filmes, após o aquecimento, apresentam um crescimento idêntico na direcção dos planos típicos da anatase (1 0 1) e (0 0 4) [41–44], isto é, estes picos apresentam intensidades próximas. A análise da figura mostra ainda uma diminuição da cristalinidade com o aumento da % O_2 . Este comportamento de orientações preferenciais de crescimento já foi observado em alguns estudos referenciados na literatura e também num estudo realizado pelo grupo onde este projecto foi desenvolvido [36].

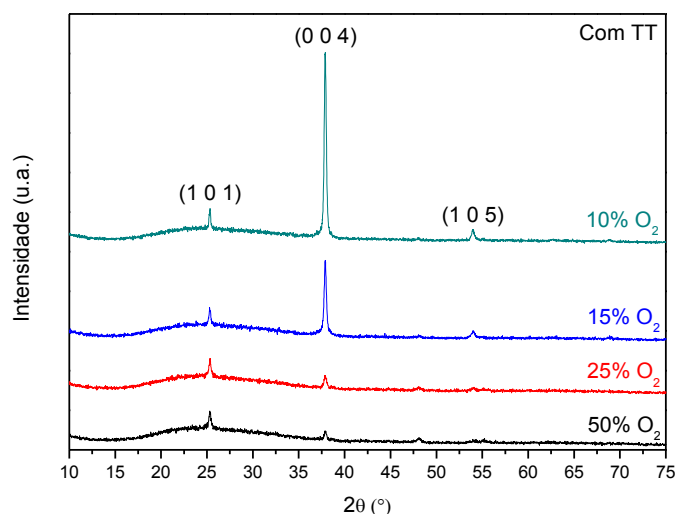


Figura 4.2 – Difractogramas de raios-X de filmes de TiO_2 , com tratamento térmico, depositados para diferentes % O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

A difracção de raios-X permite analisar se os filmes possuem ou não uma ordem estrutural de longo alcance (isto é se são cristalinos ou não), enquanto que através da espectroscopia de Raman é possível analisar ordem de curto alcance. Desta forma, achou-se importante analisar os filmes pela técnica de Raman, em particular os filmes sem tratamento térmico, pois o XRD revelou que eram pouco cristalinos e o obtido com 10% de O_2 amorfo.

A Figura 4.3 apresenta os espectros de Raman dos filmes as-cast (sem tratamento térmico). Nota-se que todos os filmes apresentam os modos de vibração típicos da fase anatase ~ 144 (E_g)⁴, 197

⁴ De notar que E_g utilizado na análise dos espectros de Raman refere-se ao modo vibracional e não à energia do hiato óptico.

(E_g), 399 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 519 (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g). [45], até mesmo o filme depositado com 10% de O_2 que pelo XRD se revelou amorfo. Este facto mostra que a ordem estrutural neste filme é de curto alcance, não sendo detectada por XRD.

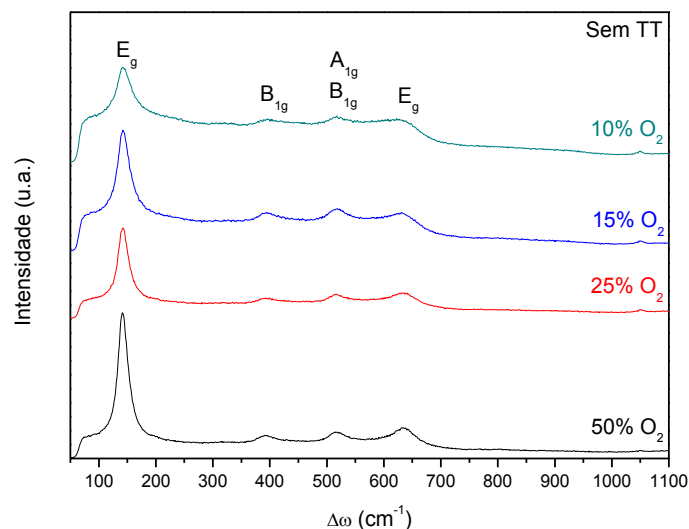


Figura 4.3 - Espectros de Raman dos filmes depositados para diferentes % O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min, sem tratamento térmico.

Na Figura 4.4, estão representados os espectros de Raman obtidos para os filmes de TiO_2 com tratamento térmico. Pela análise da figura observa-se a presença de todos os modos vibracionais correspondentes à fase anatase, como seria esperado. É também notório um aumento da intensidade dos picos, em particular do correspondente ao modo vibracional E_g com a diminuição da percentagem de O_2 , indicando um aumento da cristalinidade, o que está de acordo com os resultados obtidos por XRD.

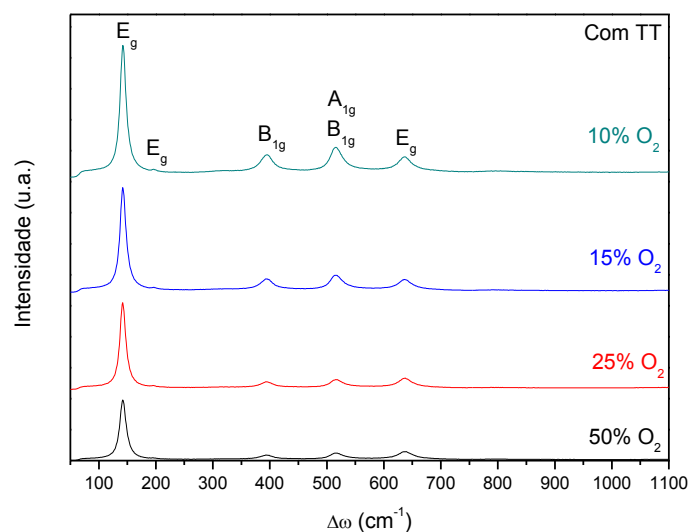


Figura 4.4 - Espectro de Raman dos filmes depositados para diferentes % O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min, com tratamento térmico.

Para determinar a espessura, d e a energia E_g , de acordo com o procedimento explicado no capítulo 3.5, obtiveram-se espectros de transmitância num espectrofotómetro UV-Vis, os quais são apresentados na Figura 4.5.a) e b), para os filmes sem e com tratamento térmico, respectivamente.

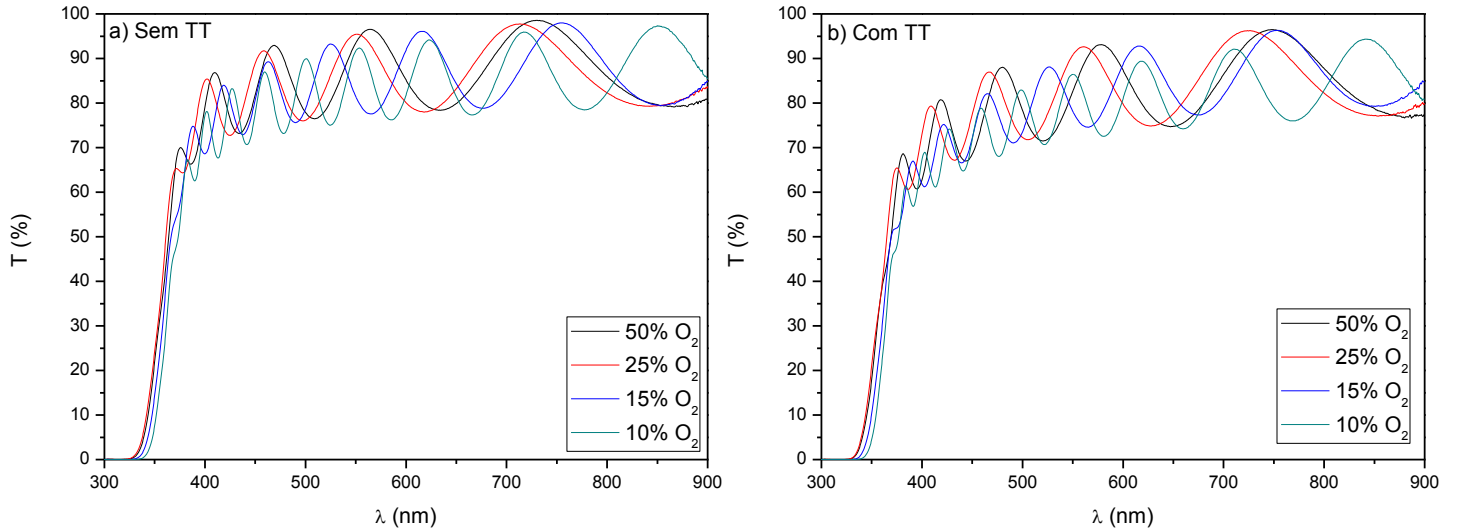


Figura 4.5 – Espectros de transmitância dos filmes de TiO_2 , a) as-cast e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes $\% \text{O}_2$, com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

Analisando a Figura 4.5, nota-se que de um modo geral os filmes, as-cast e com tratamento térmico, apresentam transmitâncias na região do visível de cerca dos 90%. Os valores de d e E_g calculados através das propriedades ópticas, usando estes espectros de transmitância, encontram-se apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Espessura e E_g de filmes de TiO_2 , sem e com tratamento térmico, depositados com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

O_2 (%)	d (nm)	E_g (eV)	E_g (eV)
		Sem TT	Com TT
10	988	3,33	3,33
15	740	3,34	3,39
25	534	3,37	3,42
50	539	3,37	3,40

Na Figura 4.6 é apresentada a variação da espessura com a $\% \text{O}_2$ e pode-se observar que a espessura dos filmes depositados com $t = 80$ min diminui exponencialmente com o aumento do oxigénio de acordo com a Eq. 4.1:

$$d = (522 \pm 31) + (2511 \pm 1024)e^{-(0,17 \pm 0,04) \times \text{O}_2} \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde d vem em nm e O_2 em %.

Uma das razões para a diminuição da espessura dos filmes com o aumento da percentagem de oxigénio deve-se ao aumento da oxidação do alvo, sendo mais difícil para os iões “arrancarem” material do alvo, diminuindo assim a taxa de deposição. Outra razão deve-se à massa dos iões que incidem contra o alvo de titânio, de massas atómicas ~ 40 u e ~ 32 u do Ar e do O_2 , respectivamente. Como a massa atómica do O_2 é menor que a do Ar , vai ejectar uma quantidade menor de material do alvo, havendo uma taxa de deposição menor.

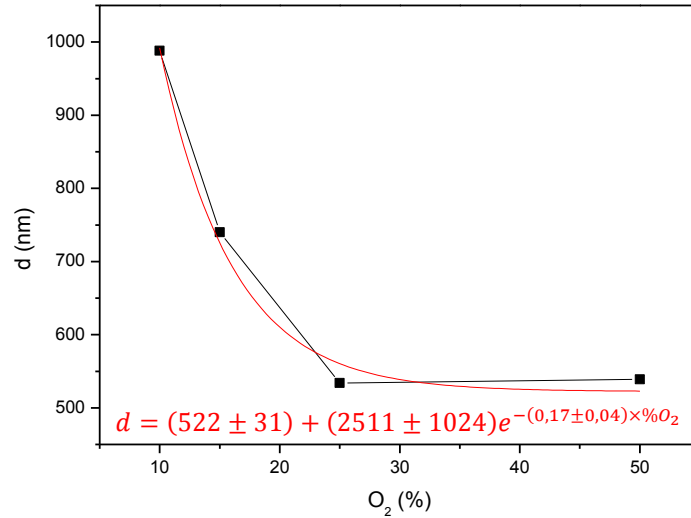


Figura 4.6 – Variação da espessura dos filmes de TiO_2 em função da $\%O_2$ ($P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min).

Calculou-se também a E_g dos filmes de TiO_2 depositados, utilizando o método de Swanepoel [46] tal como se encontra explicado no capítulo 3.5. Extrapolando as variações lineares observadas nos gráficos de $(\alpha E_f)^{1/2}$ vs. energia do fotão para o eixo das abcissas, pode-se determinar E_g (Figura 4.7), os quais se encontram na Tabela 4.1. Esta figura sugere uma diminuição de E_g com a diminuição da percentagem de O_2 .

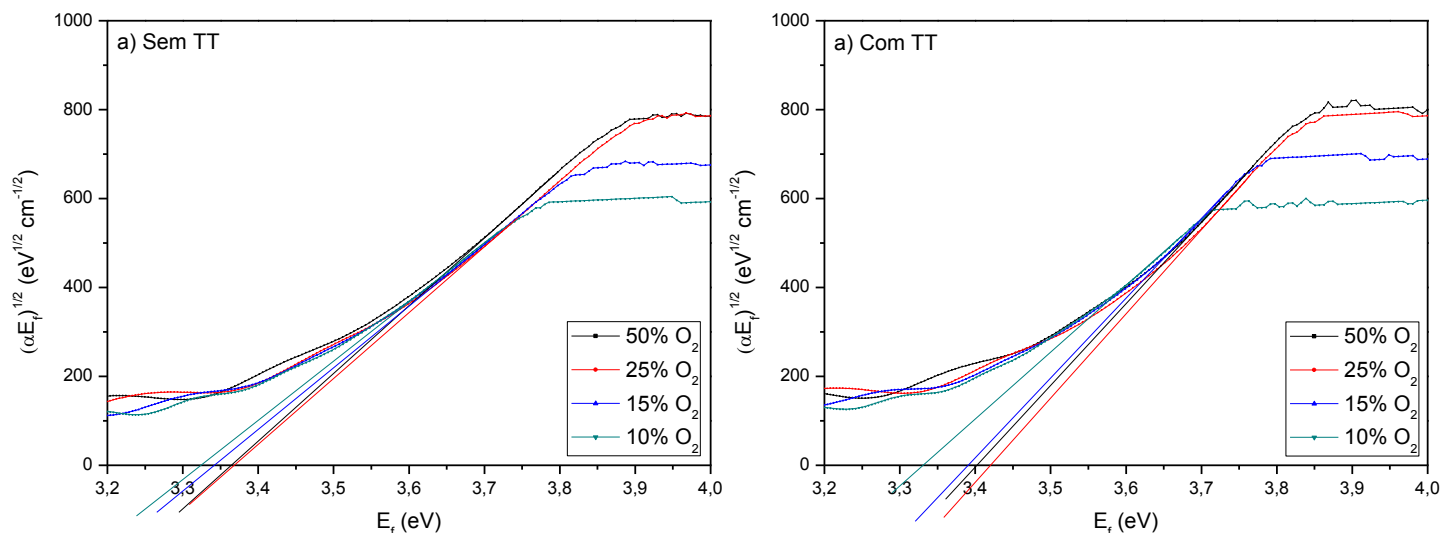


Figura 4.7 -Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de TiO_2 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes % O_2 com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min.

Para confirmar tais resultados, efectuou-se um gráfico de E_g em função da % O_2 (Figura 4.8). Pela análise da figura conclui-se que E_g aumenta de uma forma que aparenta ser logarítmica, estabilizando a partir dos 25% de O_2 . Vê-se também que o tratamento térmico aplicado às amostras de TiO_2 aumenta significativamente E_g . Este aumento pode ser devido a um aumento da cristalinidade, como reportado por Hasan et.al [47].

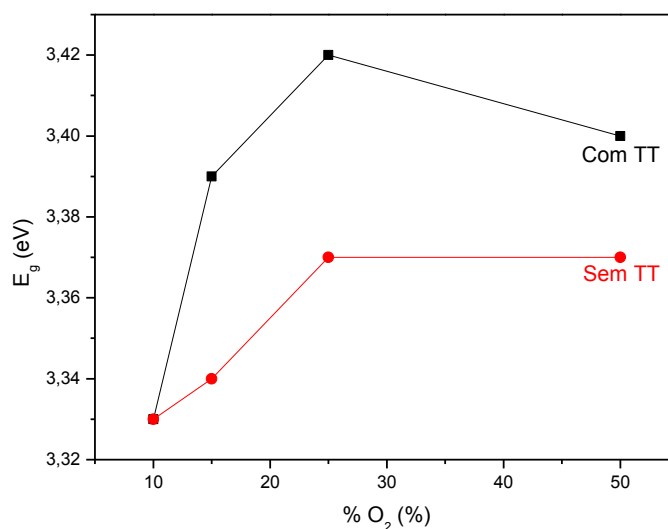


Figura 4.8 – Variação de E_g com a % O_2 para os filmes de TiO_2 (as-cast e com tratamento térmico).

4.1.1.2 25min de tempo de deposição

Como referido anteriormente, desenvolveu-se um estudo idêntico ao anterior, mas utilizando um tempo de deposição de 25 min. Para estas condições de deposição, a caracterização estrutural dos filmes as-cast demonstrou que são amorfos, pelo que se submeteu os filmes a tratamento térmico a

400°C durante 4 h de forma a promover o crescimento cristalino. Os difractogramas de raios-X obtidos para os filmes com 25 min de deposição com tratamento térmico encontram-se representados na Figura 4.9. Pode-se observar que os filmes depositados com 25 e 50% de O_2 são amorfos enquanto que os depositados com 10 e 15% de O_2 apresentam picos típicos da fase anatase do TiO_2 , com um crescimento idêntico na direcção dos planos (1 0 1) e (0 0 4).

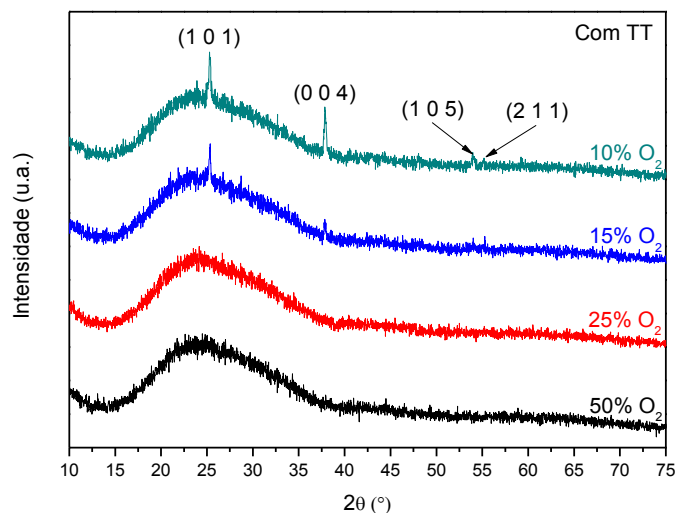


Figura 4.9 – Difractogramas de raios-X das amostras de TiO_2 para diferentes % O_2 , $P_T=8\times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min, com tratamento térmico.

Analisando os filmes as-cast por espectroscopia de Raman foi possível verificar que apenas o filme depositado com 50% de O_2 exibe alguma ordem estrutural, uma vez que apresenta o modo vibracional correspondente da anatase em $\sim 144\text{ cm}^{-1}$ (E_g), como se pode observar na Figura 4.10. A ordem estrutural observada é explicada pela temperatura do substrato durante a deposição, que foi a mais elevada desta série de deposições, atingindo os 107,2°C.

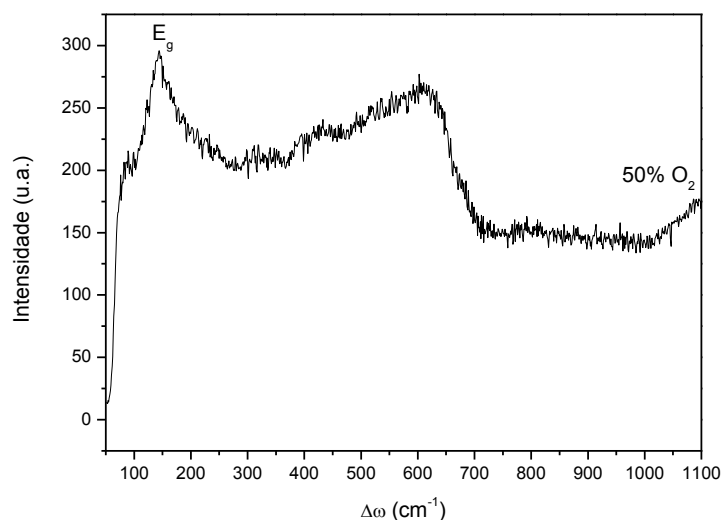


Figura 4.10 - Espectro de Raman do filme as-cast depositado com 50% de O_2 $P_T=8\times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min.

Analisando os filmes com tratamento térmico por espectroscopia de Raman foi possível verificar que os filmes de TiO_2 depositados com 25 e 50% de O_2 têm também alguma ordem estrutural que não foi revelada por XRD, uma vez que exibem alguns dos modos vibracionais correspondentes à fase anatase (Figura 4.11). Para os filmes depositados com 25% e 50% de O_2 observam-se todos os modos vibracionais da fase anatase, mas mais intensos no filme depositado com 50% de O_2 do que no de 25%, explicado mais uma vez pela temperatura dos substratos durante a deposição que atingiram valores de 99,6 e 107,2°C para 25 e 50% de O_2 , respectivamente.

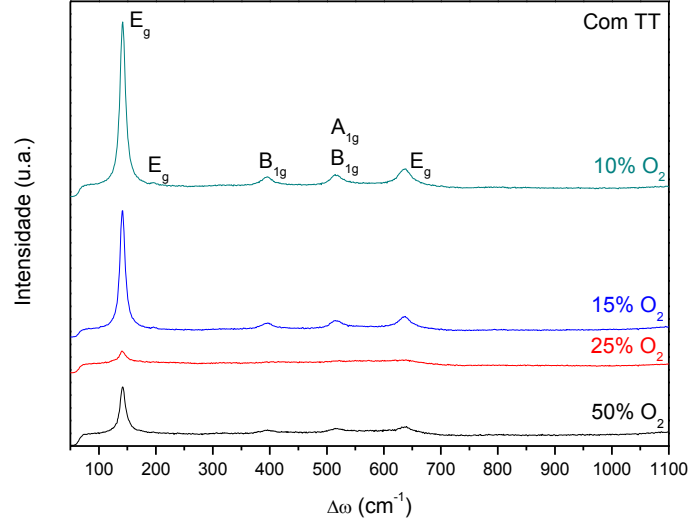


Figura 4.11 - Espectro de Raman dos filmes depositados com diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=25$ min, com tratamento térmico.

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de transmitância dos filmes, as-cast e com tratamento térmico. Como se pode verificar, para os filmes depositados com $t = 25$ min, apenas foi possível calcular d (292 nm), e por conseguinte E_g (3,35 eV e 3,38 eV, as-cast e com tratamento térmico, respectivamente), para os filmes depositados com 10% de O_2 , uma vez que não existem mínimos suficientes nos espectros da transmitância para determinar a espessura dos outros filmes pelo método de Swanepoel, como se pode ver na figura 5.12.

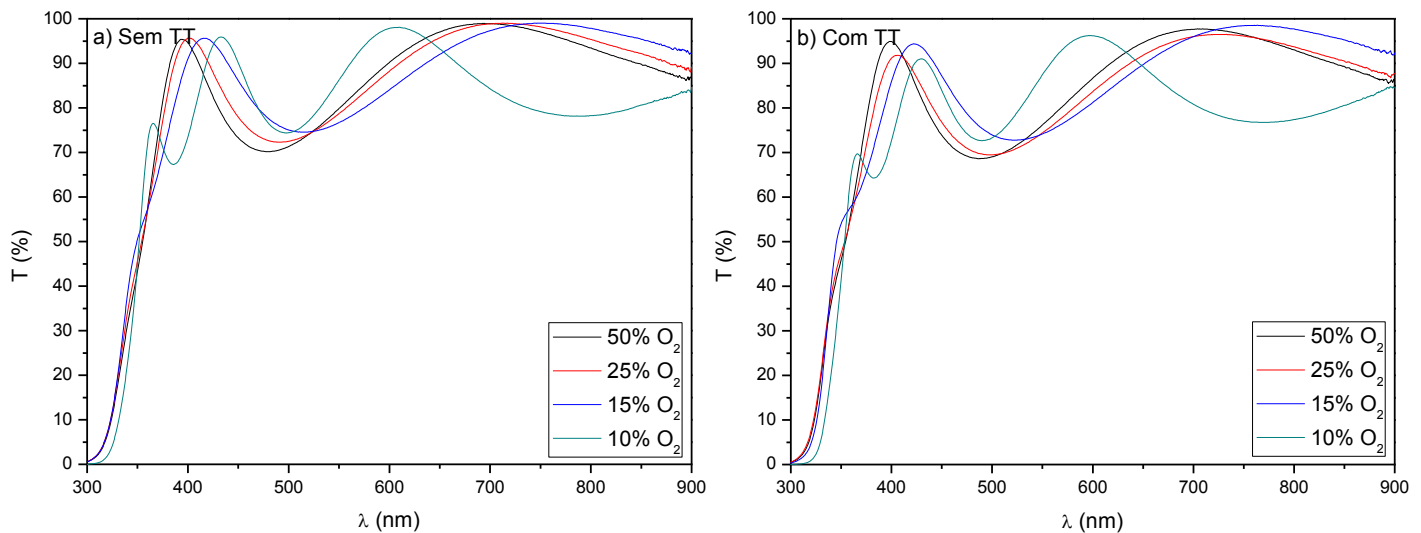


Figura 4.12 - Espectros de transmitância dos filmes de TiO_2 , a) as-cast e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes $\% \text{O}_2$, $P_T = 8 \times 10^{-3}$ mbar, $P = 1000$ W e $t = 25$ min.

4.2 Trióxido de Tungstênio (WO_3)

Este estudo teve como objectivo estudar a influência da potência aplicada, pressão total e percentagem de oxigénio nas características morfológicas e estruturais dos filmes de WO_3 depositados por pulverização catódica e otimizar as suas propriedades catalíticas (obter filmes com estrutura cristalina e minimizar E_g). Dado que tem sido referenciado na literatura que os filmes de WO_3 apresentam geralmente má aderência e estabilidade mecânica, tentou-se neste trabalho otimizar também essas propriedades [48]. Neste caso, também se pretendeu com este estudo seleccionar os filmes de WO_3 mais promissores para serem utilizados no desenvolvimento dos compósitos TiO_2/WO_3 e vice-versa.

Todos os filmes de WO_3 foram depositados durante 25 min.

4.2.1 Variação da Potência

Neste estudo foram desenvolvidos vários filmes de WO_3 , com $P_T = 1,2 \times 10^{-2}$ mbar, 50% de O_2 , $t = 25$ min e variou-se a potência aplicada, de 100 a 600 W, de acordo com o procedimento experimental referido no capítulo 2.2. Estas amostras foram analisadas por XRD, SEM, AFM e espectroscopia UV-Vis.

A caracterização estrutural dos filmes de WO_3 as-cast revela que todos os filmes são amorfos à excepção dos depositados com 450 e 600 W, como se pode observar na Figura 4.13. O filme desenvolvido com 450 W apresenta um pico típico da fase monoclinica/ortorrômbica a $2\theta = 23,1^\circ$, correspondente ao plano (0 0 2) enquanto que os filmes depositados com 600 W apresentam, para além deste, outro pico típico da mesma fase, a $2\theta = 47,3^\circ$, correspondente ao plano (0 0 4). Com o aumento da potência dá-se também um aumento do número de partículas

que colidem com o substrato, aumentando a temperatura do mesmo, o que explica o crescimento cristalino em apenas dois dos filmes de WO_3 (para $P \geq 450$ W).

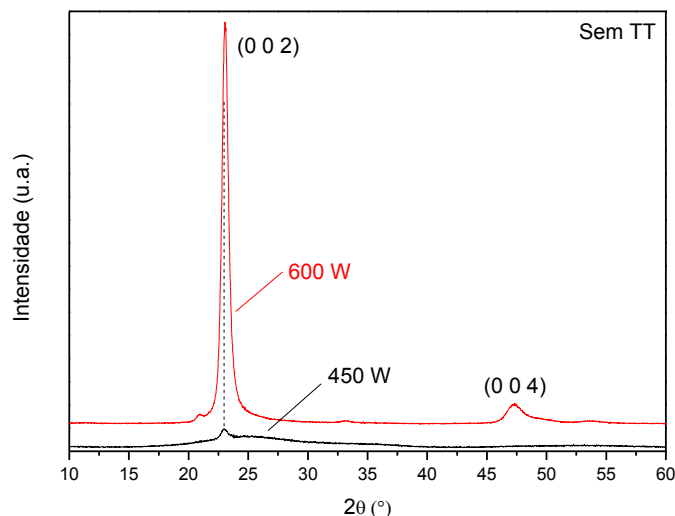


Figura 4.13 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 as-cast depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

Tendo em conta que a cristalinidade é um factor determinante na actividade fotocatalítica, todos os filmes de WO_3 foram submetidos a tratamento térmico a 400°C durante 4h, com aquecimento e arrefecimento em rampa, como referido no capítulo 2.2, de forma a minimizar tensões mecânicas nos filmes e logo melhorar a aderência e estabilidade mecânica.

Para os filmes com tratamento térmico, com a variação da potência aplicada (Figura 4.14) o XRD mostra que há a formação de fases do tipo WO_3 com estruturas cristalinas diferentes: uma fase com estrutura hexagonal e outra fase com estrutura monoclinica/ortorrômbica, o que pode ser confirmado através dos dados publicados pelo *Joint Committee of Powder Diffraction Standards/ the International Centre for Diffraction Data* (JCPDS/ICDD) (fichas nº 33-1387, 20-1324 e 24-747). Convém referir que os dados de difracção podem corresponder, de forma indiferenciada, a uma das estruturas monoclinica ou ortorrômbica ou a ambas. Isto porque estas estruturas são muito semelhantes entre si e diferem apenas por pequenas distorções dos octaedros WO_6 na estrutura cristalina [49].

Com o aumento da potência observa-se um aumento da fase mono/orto e uma diminuição da fase hexagonal. Para 600 W verifica-se sobreposição de algumas riscas de difracção, por exemplo os planos (0 0 2), a $2\theta = 23,1^\circ$ e (0 2 0), a $23,6^\circ$ surgem como um pico alargado [50–52].

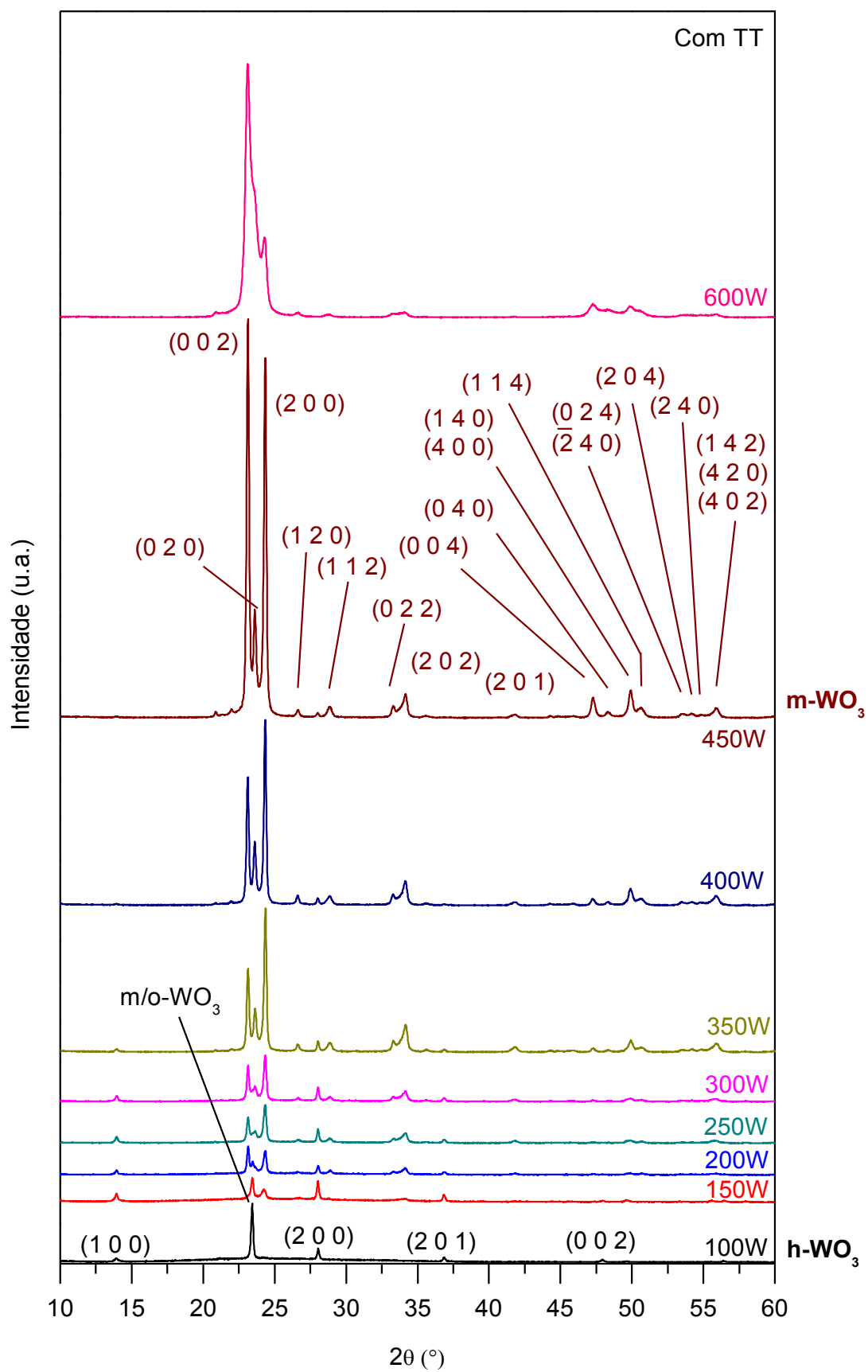


Figura 4.14 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

Analisou-se também a morfologia de alguns filmes com tratamento térmico, depositados com diferentes potências aplicadas utilizando a técnica de SEM, sendo as imagens apresentadas na Figura 4.15.

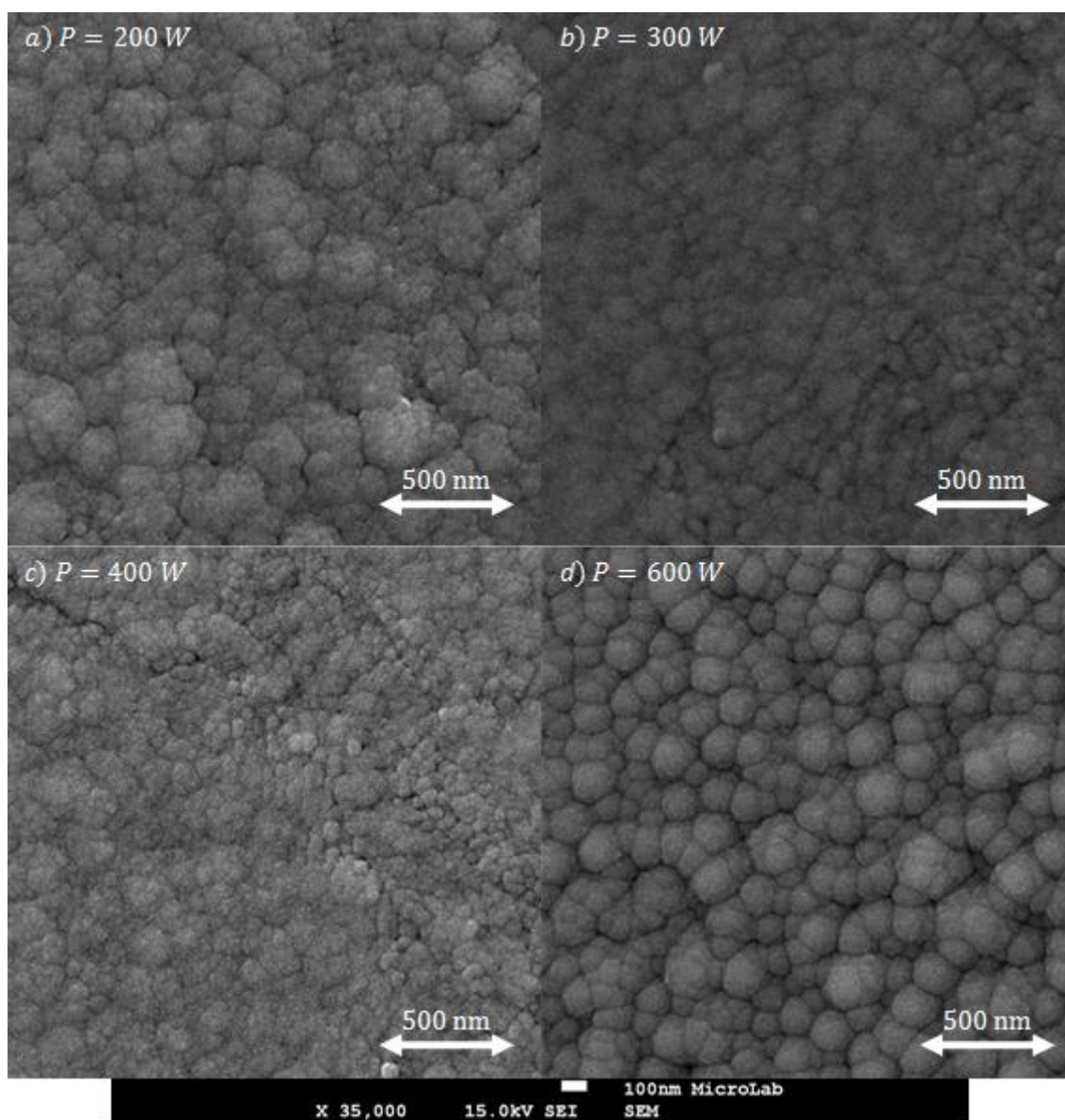
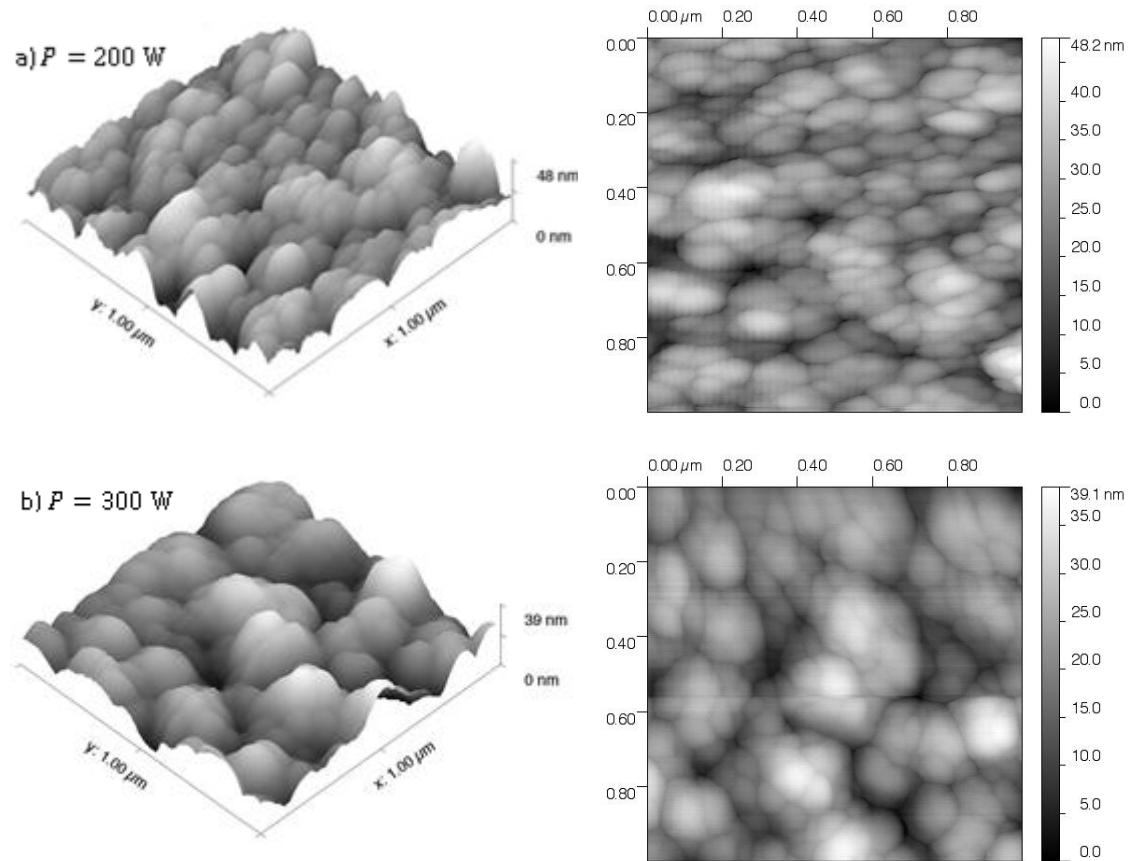


Figura 4.15 – Imagens de SEM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

Na Figura 4.15, para os filmes depositados com 200 W observam-se aglomerados, em forma de couve-flor, com $\sim 200 - 220$ nm, como reportado por Ou et al. [53]. Estes aglomerados são constituídos por grãos, com $\sim 40 - 50$ nm. Com o aumento da potência observa-se uma diminuição do tamanho dos aglomerados. Nos filmes depositados com 600 W formam-se aglomerados mais esféricos, sendo que o tamanho dos aglomerados aumenta para $\sim 150 - 160$ nm. Este aumento do tamanho dos aglomerados tem sido reportado, em estudos de filmes de

WO_3 , devido ao aumento da temperatura do substrato durante a deposição (com aquecimento dos substratos no interior da câmara de sputtering) [54,55].

A morfologia das superfícies dos filmes foi estudada também utilizando a técnica de AFM (Figura 4.16).



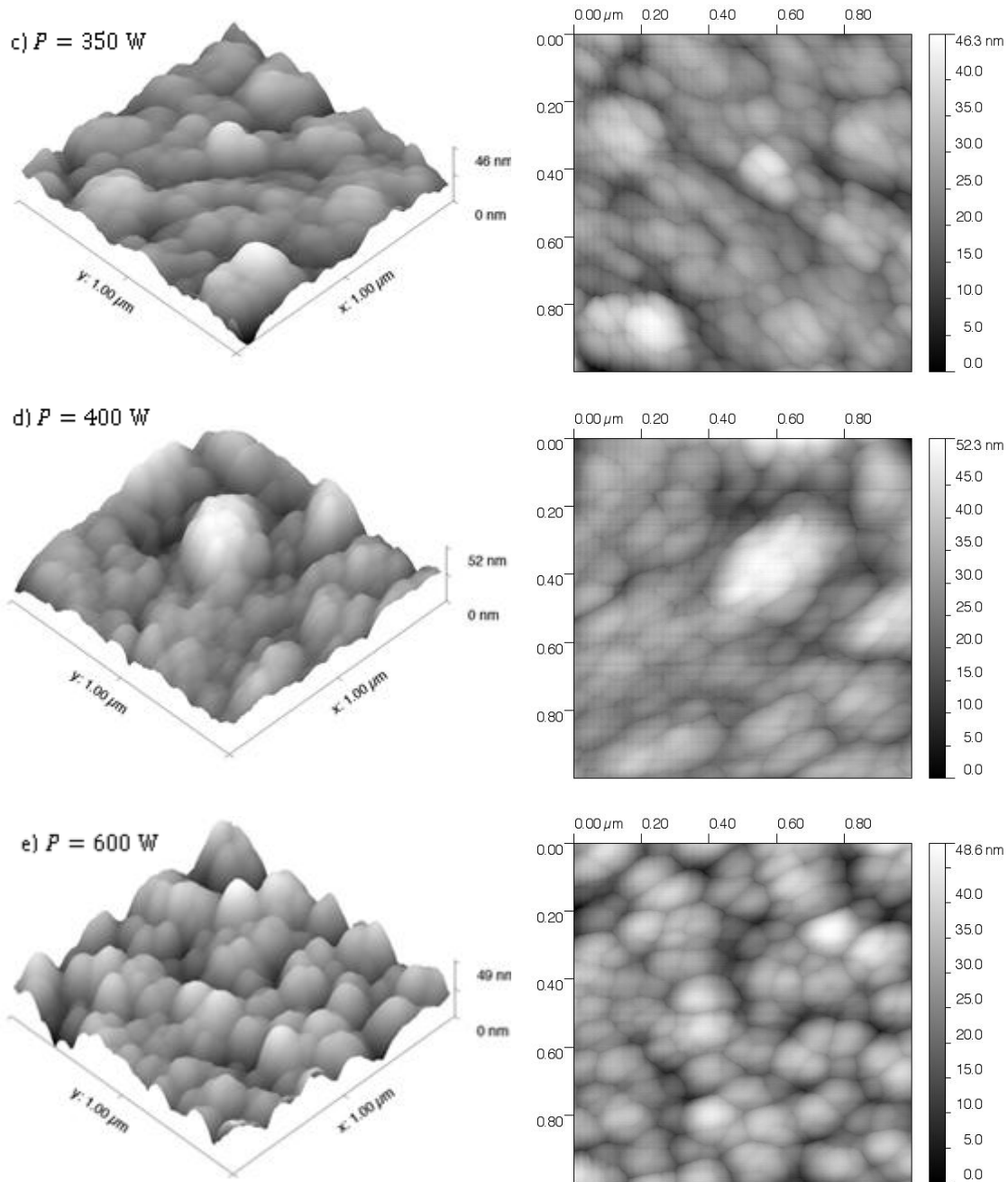


Figura 4.16 - Imagens de AFM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes potências aplicadas, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ e $t=25 \text{ min}$.

Observa-se, pela Figura 4.16, que todos os filmes exibem uma superfície rugosa e consistem em grãos ou aglomerados de grãos em contacto uns com os outros, formando montanhas e vales. De um modo geral, observa-se que a rugosidade não varia significativamente com a potência aplicada, no entanto, o filme depositado com 350 W apresenta a menor rugosidade, R_{RMS} , $\sim 5,56 \text{ nm}$, enquanto o filme depositado com 600 W exibe a maior rugosidade, R_{RMS} , $\sim 7,17 \text{ nm}$ (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Rugosidade de filmes de WO_3 com tratamento térmico, depositados para diferentes potências aplicadas, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

P (W)	R_a (nm)	R_{RMS} (nm)
200	5,45	6,82
300	5,00	6,26
350	4,27	5,56
400	5,28	6,84
600	5,78	7,17

Para a determinação da espessura, d e da energia E_g , de acordo com o procedimento explicado no capítulo 3.5, obtiveram-se espectros de transmitância num espectrofotômetro UV-Vis, os quais são apresentados na Figura 4.17.a) e b), para os filmes as-cast e com tratamento térmico, respectivamente.

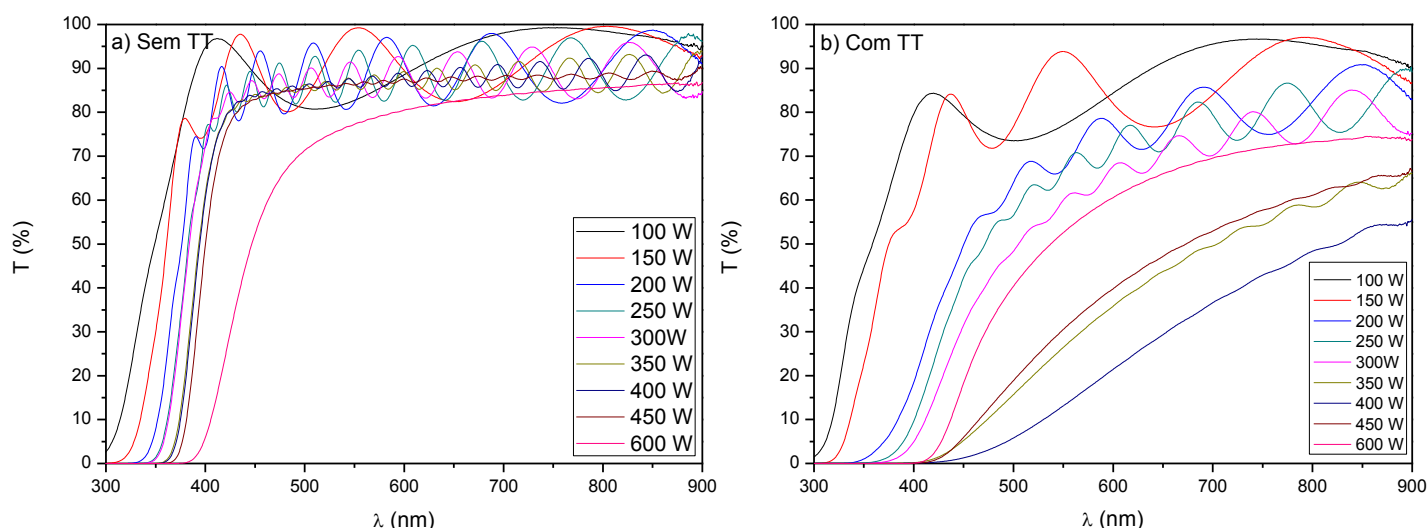


Figura 4.17 – Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 , a) sem e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes potências, 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

Analisando a Figura 4.17 nota-se que, de um modo geral, os filmes as-cast apresentam transmitâncias na região do visível de cerca dos 90-95 %, à exceção do filme depositado com 600 W, que apresenta uma transmitância de ~80%. Com o tratamento térmico aplicado, os filmes de WO_3 deixam de ser transparentes, passando a ter uma cor amarelada. Este amarelo opaco torna-se mais intenso com a potência, diminuindo a sua transmitância, como se pode observar na Figura 4.17.b). No entanto, para $P \geq 450$ W, dá-se o inverso, a transmitância aumenta com a potência aplicada. Este aumento poderá dever-se tanto a uma mudança de fase como a alterações da cristalinidade e do tamanho dos grãos.

Na Figura 4.18 é apresentada a variação da espessura com a potência aplicada e pode-se observar que a espessura dos filmes depositados aumenta de acordo com a Eq. 4.2:

$$d = (0,0228 \pm 0,0007) \times P^2$$

Eq. 4.2

onde d vem em nm e P em W. No entanto, a espessura para o filme depositado a 400 W diminui, observando-se claramente uma quebra de continuidade na evolução da espessura com a potência.. Esta diminuição da espessura pode resultar da existência de mistura de fases (hexagonal e mono/ortorrômbica).

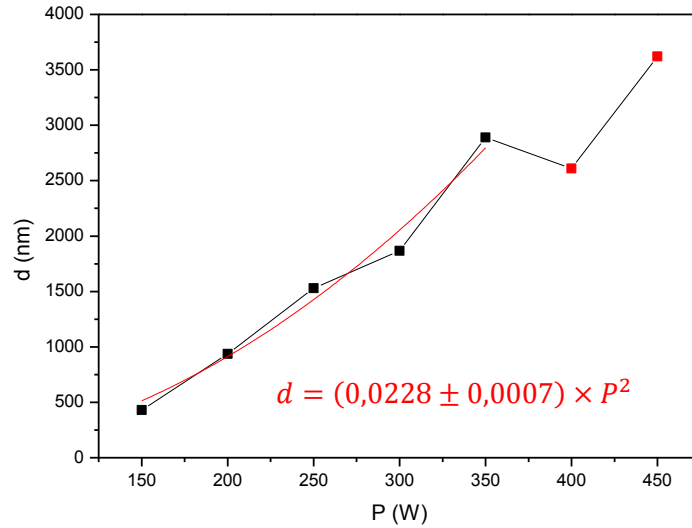


Figura 4.18 – Variação da espessura dos filmes de WO_3 em função da potência ($50\%O_2$, $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min).

Calculou-se também E_g dos filmes de WO_3 depositados, extrapolando as variações lineares observadas nos gráficos de $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f para o eixo das abcissas (Figura 4.19).

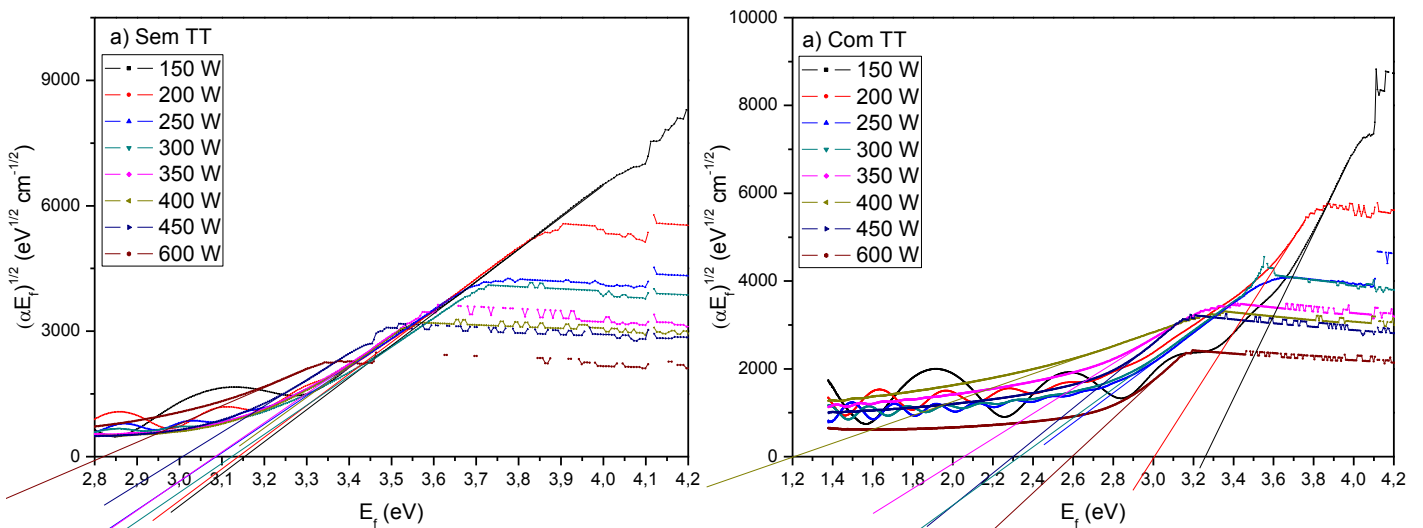


Figura 4.19 – Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes potências com $50\%O_2$, $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

Na Tabela 4.3, são apresentados os valores de espessura calculados através das propriedades ópticas e através de SEM (como descrito no capítulo 3.3), E_g e rugosidade da superfície dos filmes

calculada por AFM. Não foi possível calcular d pelas propriedades ópticas dos filmes depositados com 100 e 600 W. Os valores de E_g foram maioritariamente calculados utilizando a espessura calculada pelas propriedades ópticas; no caso dos filmes depositados com 600 W utilizou-se a espessura estimada a partir das imagens de SEM.

Tabela 4.3 – d calculada pelas propriedades ópticas, d calculada por SEM, E_g e rugosidade de filmes de WO_3 , as-cast e com tratamento térmico, depositados com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

P (W)	d (nm)	d_{SEM} (nm)	E_g (eV)	E_g (eV)	R_a (nm)	R_{RMS} (nm)
			Sem TT	Com TT		
150	430	-	3,17	3,26	-	-
200	936	890	3,13	2,93	5,45	6,82
250	1530	-	3,10	2,40	-	-
300	1866	1774	3,13	2,34	5	6,26
350	2889	-	3,10	1,97	4,27	5,56
400	3274	2513	3,10	1,24	5,28	6,84
450	3620	-	3,02	2,32	-	-
600	-	5912	2,87	2,62	5,78	7,17

Observa-se que a maioria dos filmes de WO_3 as-cast têm uma $E_g \sim 3,1$ eV, à excepção dos depositados com 450 e 600 W, que apresentam E_g de 3,02 e 2,87 eV, respectivamente. Estes filmes, como observado por XRD, são os únicos filmes as-cast com algum crescimento cristalino. Este facto parece indicar que a estrutura cristalina de filmes as-cast influencia a sua energia do hiato óptico. Nos filmes com tratamento térmico também se observa uma diminuição de E_g com o aumento da potência aplicada. Para confirmar tais resultados, efectuou-se um gráfico de E_g em função da potência (Figura 4.20).

Pela análise da figura conclui-se que o tratamento térmico aplicado às amostras de WO_3 diminui significativamente E_g . Vê-se também que E_g diminui acentuadamente com o aumento da potência aplicada, para P entre 150 – 400 W, atingindo um mínimo em filmes depositados com 400 W (1,24 eV). Esta diminuição pode resultar da diminuição da fase hexagonal e do aumento da fase monoclinica/ortorrômbica do WO_3 , que é conhecida por ter uma baixa E_g [56].

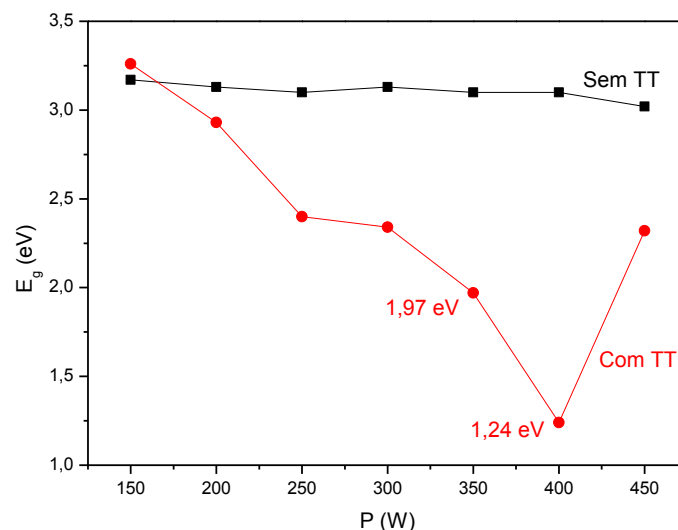


Figura 4.20 – Variação de E_g com a potência para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico).

Para o desenvolvimento de compósitos foram seleccionados os filmes cujas E_g correspondem a 1,97 e 1,24 eV, visto que um dos objectivos deste projecto é desenvolver compósitos com uma baixa E_g .

4.2.2 Variação da Pressão Total

Neste estudo foram desenvolvidos filmes de WO_3 , com 50% de O_2 , $P = 200$ W, $t = 25$ min e variou-se a pressão total (4×10^{-3} , 8×10^{-3} e $1,2 \times 10^{-2}$ mbar). Estes filmes foram analisados por XRD, SEM, AFM e espectroscopia UV-Vis. O XRD mostra que os filmes as-cast são amorfos, desta forma os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 400°C durante 4h de forma a promover o crescimento cristalino.

Na Figura 4.21 são apresentados os difractogramas dos filmes após o tratamento térmico. Pela análise da figura observa-se, com o aumento da pressão total, uma diminuição da intensidade dos picos relativos à fase mono/orto, embora seja notório uma melhor definição do perfil das riscas, mais evidente para as riscas (0 0 2), (0 2 0) e (0 0 2). Relativamente à fase hexagonal WO_3 esta apresenta uma percentagem maior para o valor de pressão intermédio (8×10^{-3} mbar).

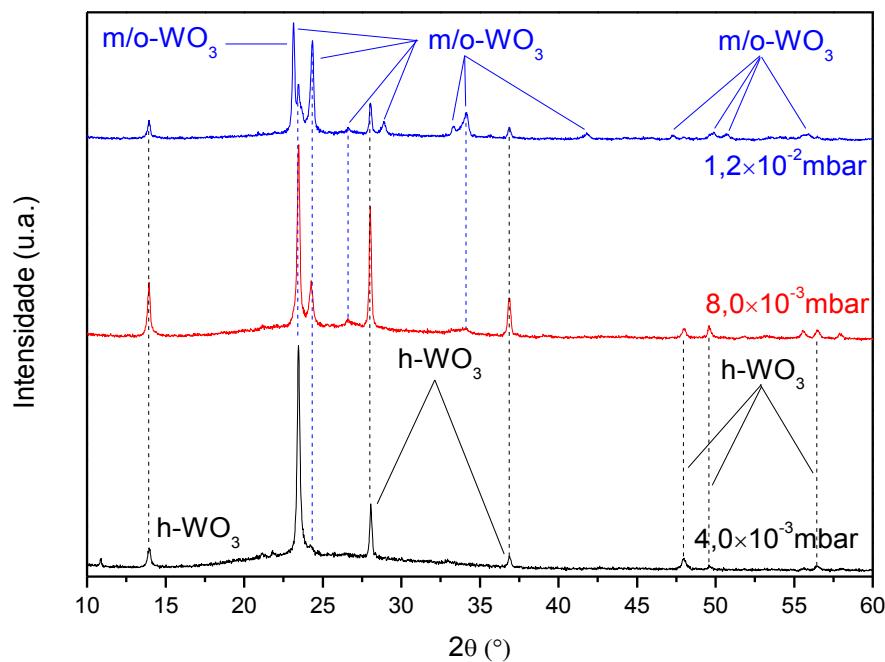


Figura 4.21 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO₃, com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O₂, P=200 W e t=25 min.

Analisou-se a morfologia dos filmes com tratamento térmico utilizando a técnica de SEM, sendo as imagens apresentadas na Figura 4.22. Os filmes as-cast não foram analisados, uma vez que se pretende o desenvolvimento de filmes de WO₃ com estrutura cristalina, o que não acontece nos filmes as-cast.

Nos filmes depositados com $P_T = 4 \times 10^{-3}$ mbar, apesar da maior parte da superfície ser bastante regular, observam-se pequenos aglomerados com $\sim 80 - 100$ nm. Com o aumento da pressão total, os aglomerados crescem até dimensões da ordem de $\sim 200 - 220$ nm.

Com o aumento da pressão total, a densidade do plasma diminui e portanto a eficiência de ionização também diminui. Uma eficiência de ionização menor permite o crescimento de aglomerados maiores. Outra explicação é o facto de o percurso livre médio diminuir com o aumento da pressão total, aumentando a frequência de colisões originando, assim, aglomerados maiores.

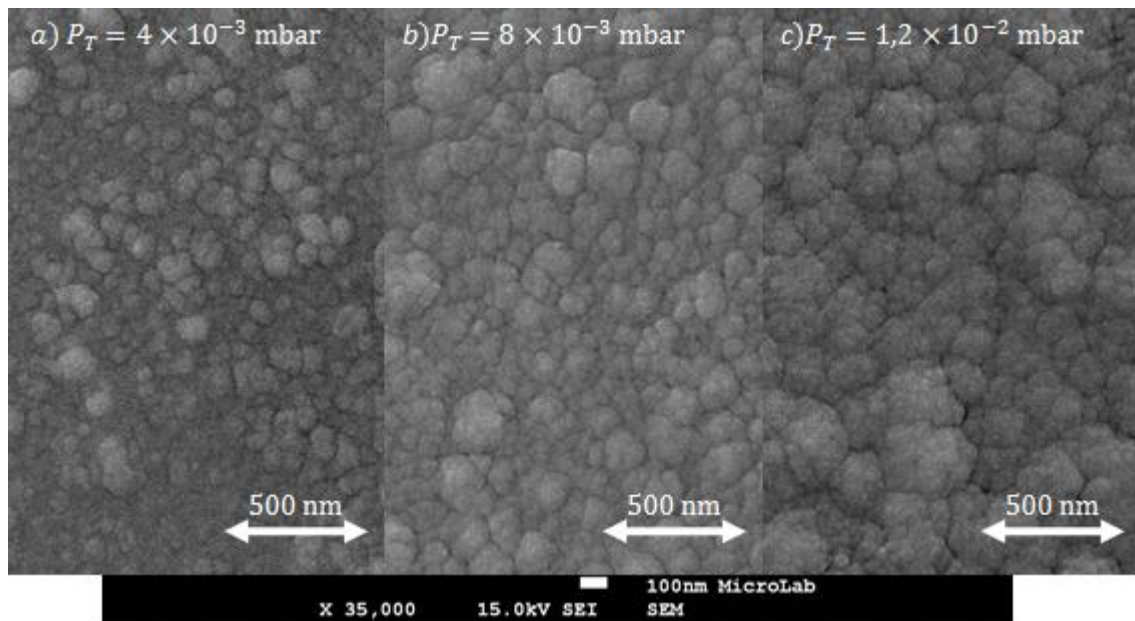


Figura 4.22 – Imagens de SEM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.

A morfologia da superfície dos filmes de WO_3 foi também estudada utilizando a técnica de AFM. Observa-se, pela Figura 4.23, que todos os filmes exibem uma superfície rugosa, sendo que o filme depositado com $P_T = 4,0 \times 10^{-3}$ mbar apresenta a superfície menos rugosa, de $\sim 6,27$ nm, enquanto o filme depositado com $P_T = 8,0 \times 10^{-3}$ mbar exibe uma maior rugosidade, de $\sim 7,62$ nm (valores apresentados na Tabela 4.4). Tal como nas imagens de SEM, observa-se uma aglomeração dos grãos com o aumento da pressão total.

Tabela 4.4 – Rugosidade de filmes de WO_3 com tratamento térmico, depositados com diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.

P_T (mbar)	R_a (nm)	R_{RMS} (nm)
$4,0 \times 10^{-3}$	4,84	6,27
$8,0 \times 10^{-3}$	5,97	7,62
$1,2 \times 10^{-2}$	5,45	6,82

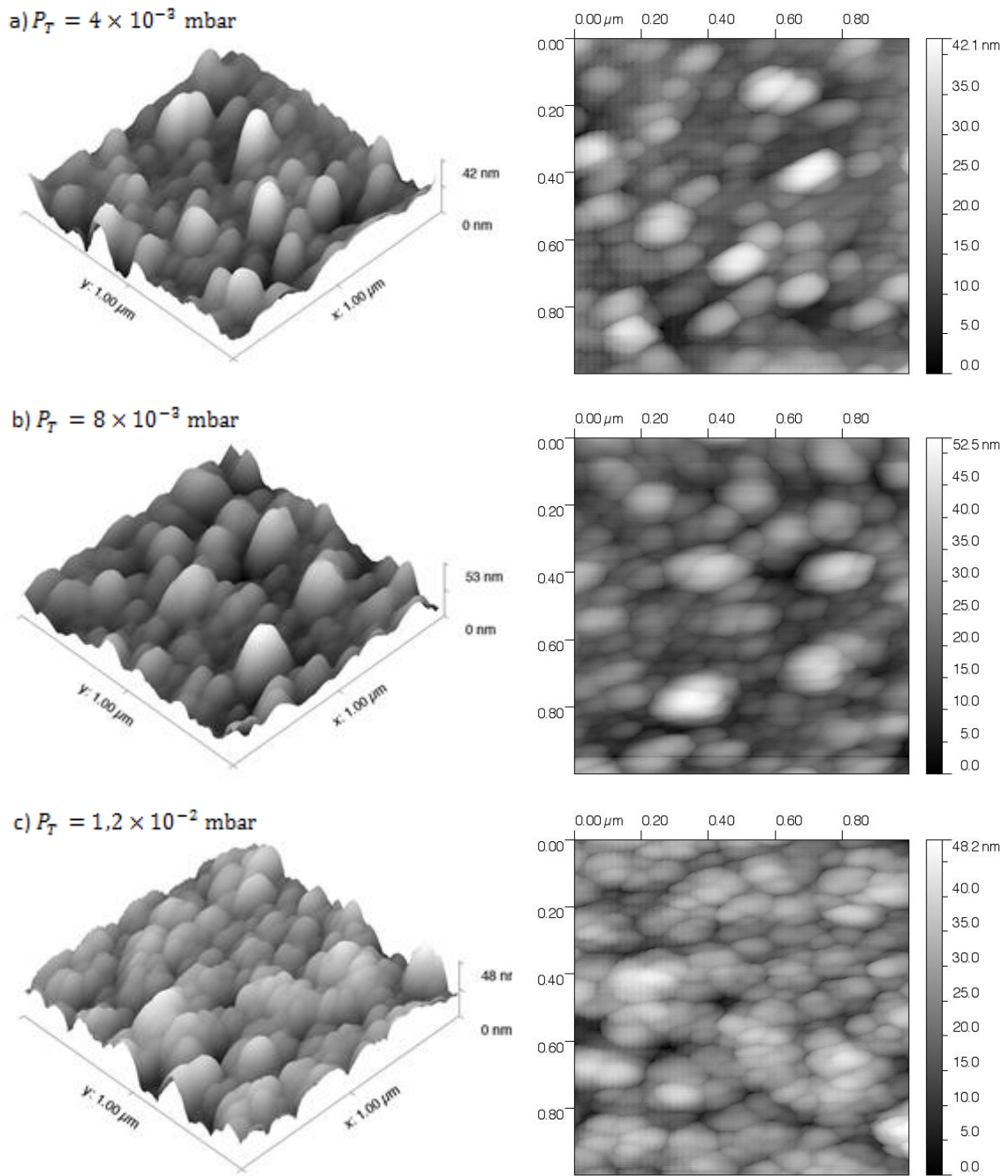


Figura 4.23 – Imagens de AFM de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.

Para determinar a espessura e E_g , de acordo com o procedimento explicado no capítulo 3.5, obtiveram-se espectros de transmitância num espectrofotômetro UV-Vis, os quais são apresentados na Figura 4.24.a) e b), para os filmes as-cast e com tratamento térmico, respectivamente.

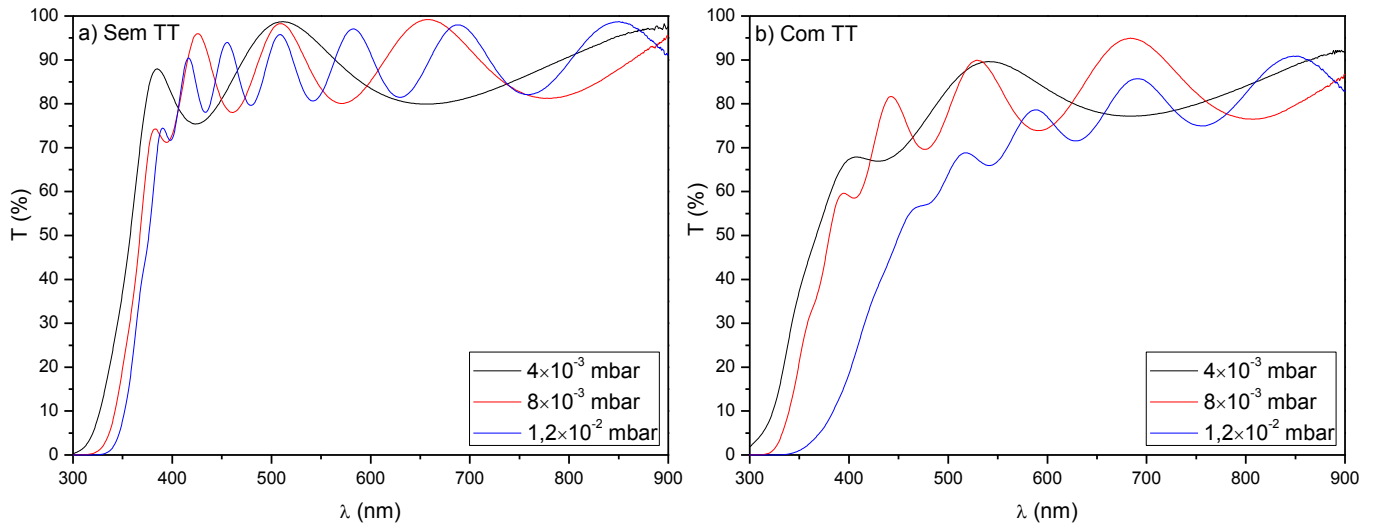


Figura 4.24 – Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 , a) sem e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.

Analisando a Figura 4.24, nota-se que, de um modo geral, os filmes as-cast apresentam transmitâncias na região do visível de cerca dos 90% diminuindo para $\sim 70 - 80\%$ após o tratamento térmico, devido à coloração do filme. Observa-se que a transmitância diminui com o aumento da pressão de trabalho, explicado, mais uma vez, pelo aumento da opacidade dos filmes.

Calculou-se também a E_g dos filmes de WO_3 depositados, utilizando o método de Swanepoel.

Extrapolando as variações lineares nos gráficos de $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função da energia do fóton para o eixo das abscissas, pode-se determinar E_g (Figura 4.25).

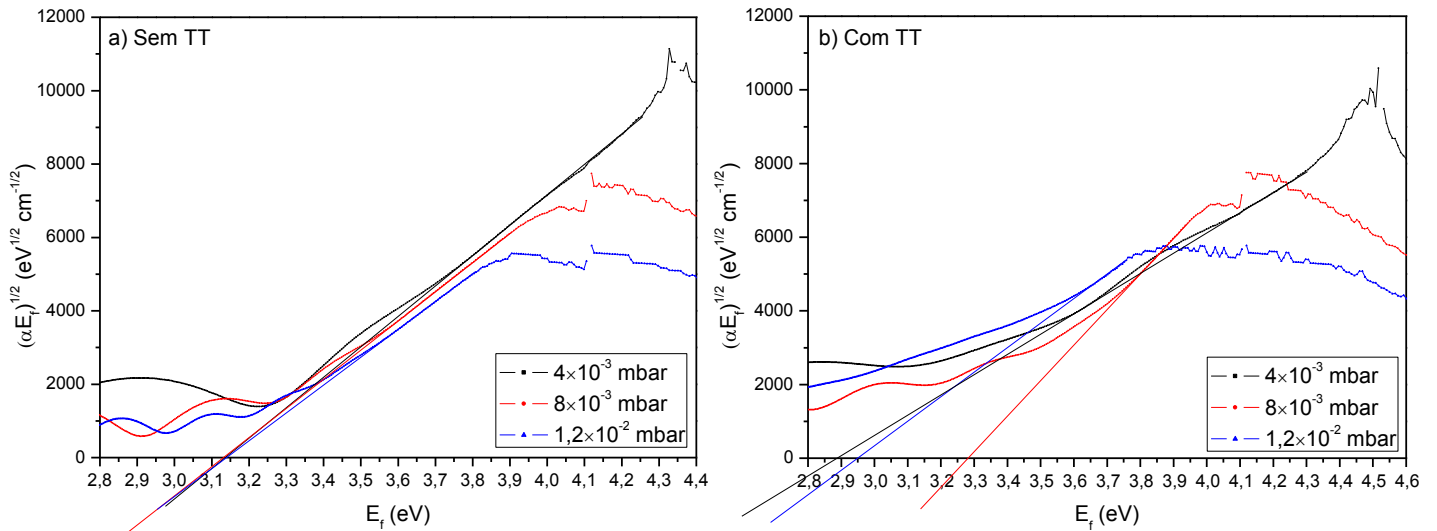


Figura 4.25 – Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.

Observa-se que a maioria dos filmes de WO_3 as-cast têm uma $E_g \sim 3,15$ eV. Aplicando o tratamento térmico observa-se uma diminuição de E_g dos filmes depositados com $P_T = 1,2 \times 10^{-2}$ mbar e 4×10^{-3} mbar.

Na Tabela 4.5 reúnem-se os valores da espessura, calculada pelas propriedades óptica e por SEM, de E_g , e rugosidade da superfície dos filmes calculada por AFM. Os valores de E_g foram calculados utilizando a espessura calculada pelas propriedades ópticas.

Tabela 4.5 – d calculada pelas propriedades ópticas, d calculada por SEM, E_g e rugosidade de filmes de WO_3 , as-cast e com tratamento térmico, depositados com diferentes pressões totais, 50% de O_2 , $P=200$ W e $t=25$ min.

P_T (mbar)	d (nm)	d_{SEM} (nm)	E_g (eV)	E_g (eV)	R_a (nm)	R_{RMS} (nm)
			Sem TT	Com TT		
$4,0 \times 10^{-3}$	255	355	3,14	2,88	4,84	6,27
$8,0 \times 10^{-3}$	521	532	3,15	3,28	5,97	7,62
$1,2 \times 10^{-2}$	936	890	3,13	2,93	5,45	6,82

Observa-se que a espessura dos filmes finos aumenta com o aumento de P_T , ao contrário do esperado [22,23]. A razão deste comportamento pode ser atribuída à presença de mistura de fases nestes filmes.

O método de cálculo de d e E_g pelas propriedades ópticas faz uma boa aproximação nestas condições, uma vez que os valores calculados se encontram bastante próximos dos valores medidos por SEM.

4.2.3 Variação da Percentagem de Oxigénio

Neste estudo foram desenvolvidos filmes de WO_3 , com $P_T = 1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P = 300$ W, $t = 25$ min e variou-se a percentagem de oxigénio (de 10 a 100% de O_2), de acordo com o procedimento experimental do capítulo 2.2. Estas amostras foram analisadas por XRD e espectroscopia UV-Vis. Também, neste caso, o XRD revelou que os filmes as-cast são amorfos, pelo que os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 400°C, durante 4 h para promover o crescimento de filme cristalino.

Na Figura 4.26 são apresentados os difractogramas dos filmes após o tratamento térmico, que evidencia que o aumento da % O_2 parece não influenciar a fase hexagonal que coexiste com a fase mono/orto. Pelo contrário, com o aumento da % O_2 observa-se uma diminuição da intensidade das riscas de difracção características da fase mono/orto, o que significa uma diminuição da cristalinidade desta fase, chegando mesmo a observar-se a sobreposição de picos, em particular as

riscas (0 0 2), (0 2 0) e (2 0 0). Foi também depositado um filme com 100% de O_2 na descarga, não incluído na Figura 4.26, uma vez que é praticamente amorfo.

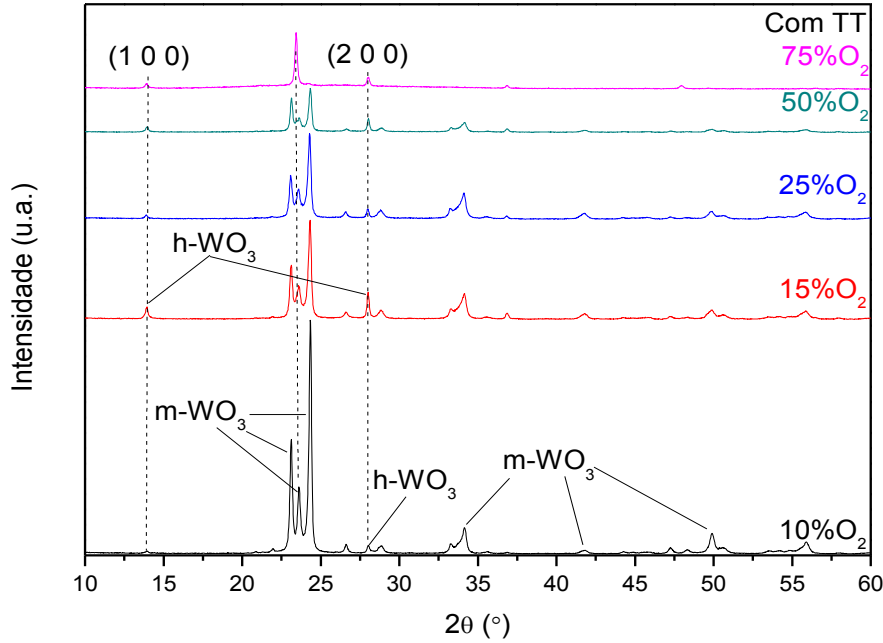


Figura 4.26 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes percentagens de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-3}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min.

Para a determinação da espessura, d e da energia E_g obtiveram-se os espectros de transmitância num espectrofotómetro UV-Vis, os quais são apresentados na Figura 4.27.a) e b), para os filmes as-cast e com tratamento térmico, respectivamente. Analisando a Figura 4.27.a) nota-se que de um modo geral os filmes as-cast apresentam transmitâncias na região do visível de cerca dos 90%. Nos filmes com tratamento térmico observa-se claramente uma diminuição da transmitância com a diminuição da $\%O_2$. A diferença observada nas transmitâncias destes filmes poderá dever-se, não só à diferença entre espessuras mas também devido a sua estrutura, composição e morfologia da superfície dos filmes. Os filmes com tamanhos de cristalites maiores podem provocar uma reflexão e interferência da luz mais intensa, o que resulta numa menor transmitância. A diminuição da $\%O_2$ leva a um aumento do tamanho das cristalites, como reportado por Lemire et. al. [57], explicando as baixas transmitâncias para baixas $\%O_2$.

Tem sido estudado o facto das lacunas de oxigénio nos filmes de TiO_2 provocarem um aumento da absorção da luz visível [58]. Assumindo a existência de lacunas de oxigénio nos filmes de WO_3 e o mesmo comportamento observado em filmes de TiO_2 , poder-se-á explicar as elevadas transmitâncias na região do visível para filmes depositados com maiores $\%O_2$, (Figura 4.27.b).

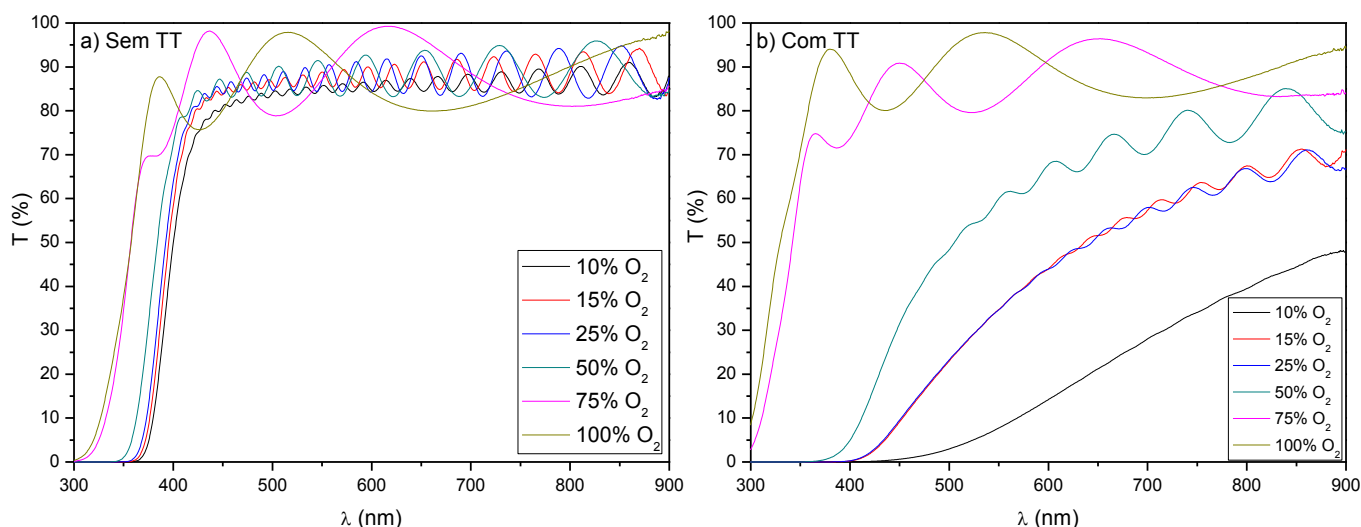


Figura 4.27 – Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 , a) sem e b) com tratamento térmico, depositados para diferentes percentagens de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-3}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min.

Verifica-se, ainda, que as espessuras dos filmes, calculadas através das propriedades ópticas, diminuem com o aumento da $\% \text{O}_2$, como se pode observar na Figura 4.28. Para percentagens inferiores a 10% de O_2 , o filme depositado nos substratos, é do tipo metálico e opaco, uma vez que não existem moléculas de O_2 suficientes na câmara para oxidar os átomos de tungsténio arrancados do alvo. Este patamar inicial, observado na Figura 4.28, é chamado de modo metálico. Para $\text{O}_2 \geq 10\%$ começa-se a observar o modo óxido [59], uma vez que o material depositado nos substratos é do tipo óxido e transparente.

Uma das razões para a diminuição da espessura dos filmes com o aumento da percentagem de oxigénio deve-se principalmente à massa dos iões que bombardeiam o alvo de tungsténio, uma vez que a massa atómica do Ar é de ~ 40 u e do O_2 é de ~ 32 u. Como a massa atómica do O_2 é menor que a do Ar , vai “arrancar” uma quantidade menor de material do alvo, havendo uma taxa de deposição menor e consequentemente, uma menor espessura. Com o aumento da $\% \text{O}_2$ há também um aumento da oxidação do alvo, diminuindo a taxa de deposição.

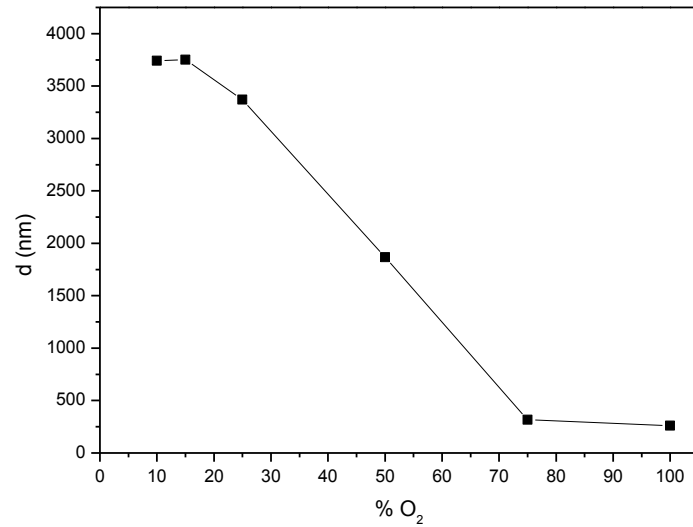


Figura 4.28 – Variação da espessura dos filmes de WO_3 em função da $\%O_2$ ($P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min).

Calculou-se também E_g dos filmes de WO_3 depositados, extrapolando as variações lineares nos gráficos de $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f para o eixo das abcissas (Figura 4.29).

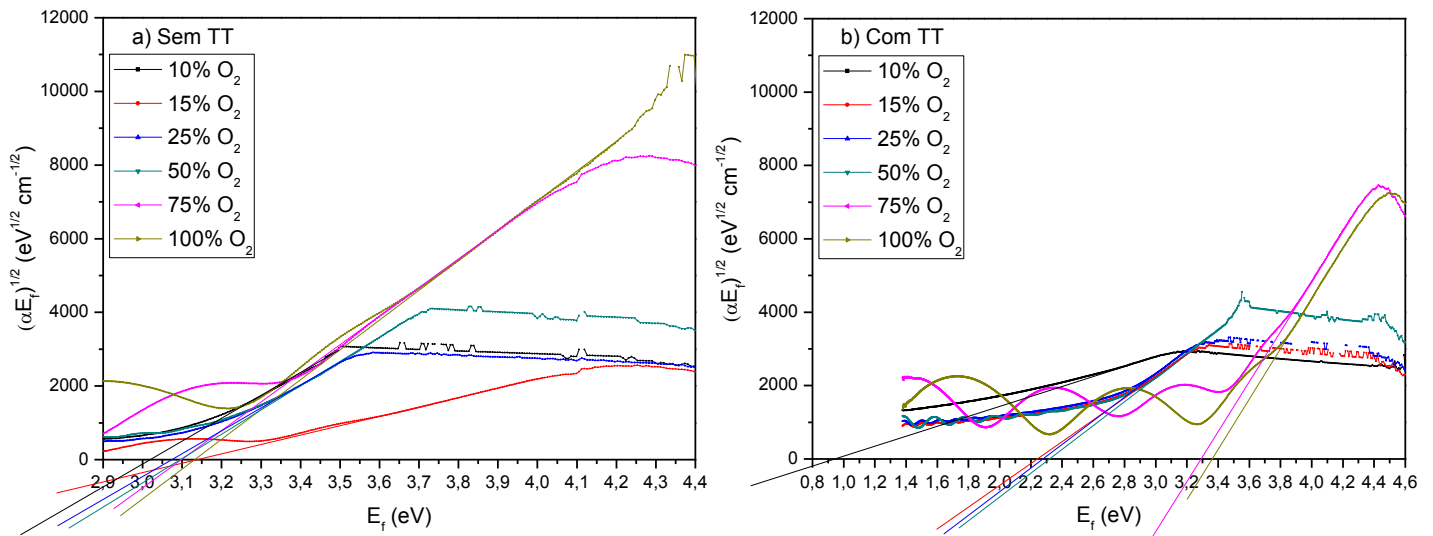


Figura 4.29 – Gráficos $(\alpha E_f)^{1/2}$ em função de E_f , usados para o cálculo de E_g para os filmes de WO_3 (as-cast e com tratamento térmico), depositados para diferentes percentagens de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-3}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min.

Observa-se que a maioria dos filmes de WO_3 as-cast apresentam uma $E_g \sim 3,0 - 3,1$ eV. Nos filmes com tratamento térmico observa-se uma diminuição de E_g com a diminuição da $\%O_2$. Nota-se que os filmes depositados com 100 e 75 % de O_2 apresentam E_g semelhante, $\sim 3,3$ eV. Como observado por XRD, estes filmes são compostos maioritariamente por uma estrutura hexagonal. Os filmes depositados com 50, 25 e 15% de O_2 apresentam também valores de E_g semelhantes, $\sim 2,3$ eV, sendo estes constituídos por uma mistura de fases hexagonal e monoclinica/ortorrômbica. O filme depositado com 10% de O_2 tem o menor E_g , de 0,85 eV,

sendo este constituído maioritariamente por uma fase mono/orto. Estes resultados comprovam a baixa energia do hiato óptico desta fase.

Para confirmar tais resultados, efectuou-se um gráfico de E_g em função da potência (Figura 4.30). Pela análise da figura conclui-se que o tratamento térmico aplicado às amostras de WO_3 diminui significativamente E_g (em $\%O_2 < 75\%$).

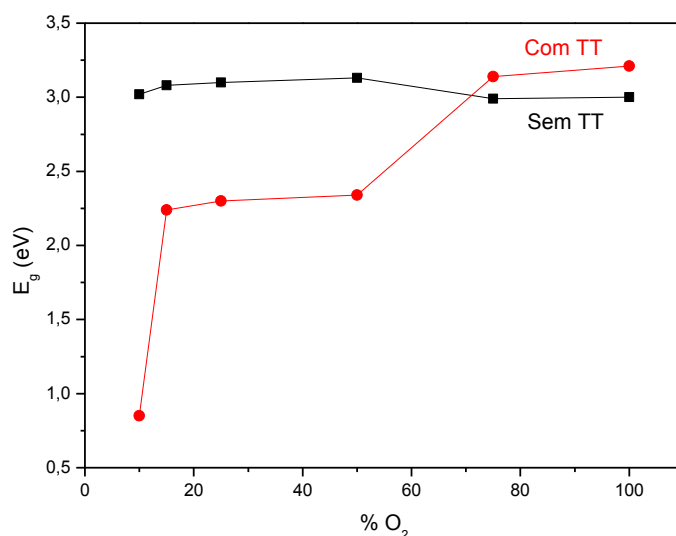


Figura 4.30 – Variação de E_g com a $\%O_2$, de filmes depositados com $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min.

Foi ainda realizado outro estudo com o objectivo de se estudar a influência do oxigénio presente na câmara, na estrutura dos filmes, para outras potências aplicadas. Os filmes foram depositados com 10 e 100% de O_2 , para 200 e 400 W, respectivamente, para $P_T = 1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $t = 25$ min. Os difractogramas obtidos encontram-se na Figura 4.30 e são comparados com os depositados a 300 W.

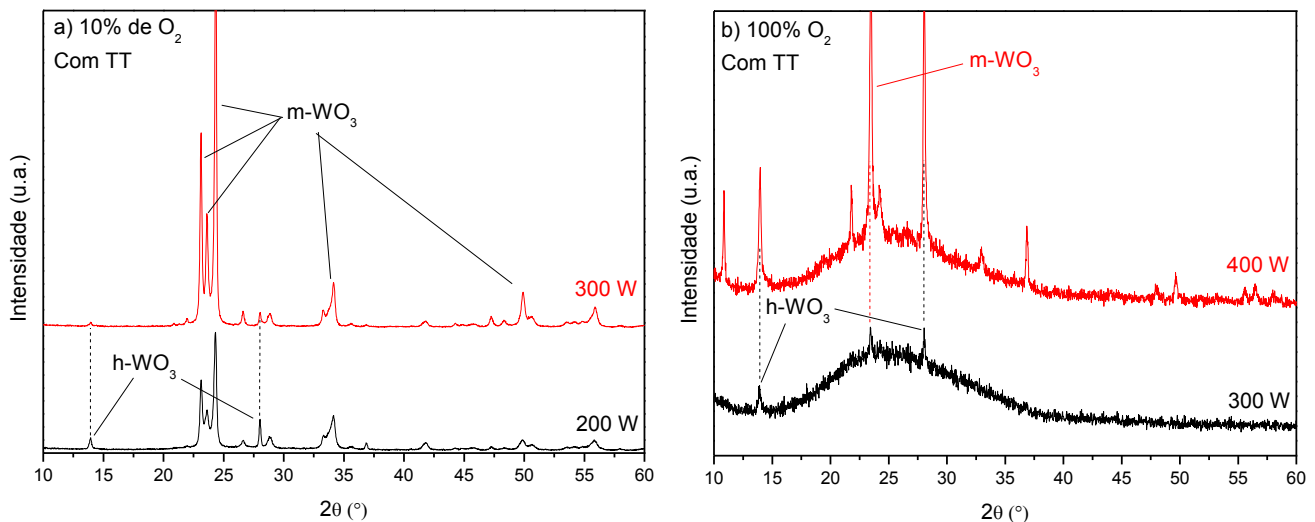


Figura 4.31 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO_3 , com tratamento térmico, depositados para diferentes percentagens de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-3}$ mbar, $t=25$ min; a) 10% de O_2 , $P=200$ e 300 W e b) 100% de O_2 , $P=300$ e 400 W.

Na Figura 4.30.a), com a diminuição da potência aplicada, observa-se um crescimento da fase hexagonal e uma diminuição da fase mono/orto, enquanto na Figura 4.30.b), com o aumento da potência, verifica-se um crescimento da fase mono/orto que já existia à potência mais baixa, embora para esta condição a fase preferencial seja a hexagonal [49]. Estes filmes (200 e 400 W) foram seleccionados para o desenvolvimento de compósitos WO_3/TiO_2 devido: a) à mistura de fases hexagonal e mono/orto; b) ao elevado crescimento de fase hexagonal.

Na Tabela 4.6 reúnem-se os valores da espessura calculada pelas propriedades ópticas e de E_g , de filmes as-cast e com tratamento térmico.

É importante salientar que todos os filmes de WO_3 produzidos com os parâmetros de deposição escolhidos, apresentam boa aderência e estabilidade mecânica. Estas características são extremamente importantes para uma utilização eficiente como materiais fotocatalíticos.

Tabela 4.6 – d calculada pelas propriedades ópticas e E_g de filmes de WO_3 , as-cast e com tratamento térmico, depositados com $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=300$ W e $t=25$ min. Foram incluídas os resultados dos filmes depositados com 10% de O_2 , $P=200$ W e com 100% de O_2 , $P=400$ W a vermelho.

%O ₂ (%)	P (W)	d (nm)	E_g (eV)	
			Sem TT	Com TT
10	300	3742	3,02	0,85
15	300	3751	3,10	2,24
25	300	3371	3,13	2,30
50	300	1866	2,99	2,34
75	300	318	3,00	3,14
100	300	260	3,02	3,21
10	200	2811	3,08	2,50
100	400	317	3,08	2,80

4.3 Compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2

Para o desenvolvimento de compósitos TiO_2/WO_3 , e com as camadas trocadas (WO_3/TiO_2), foram combinados filmes de TiO_2 com E_g compreendidas entre 3,33 – 3,42 eV com filmes de WO_3 com E_g entre ~1,24 – 2,80 eV. No caso do TiO_2 , foram seleccionados os filmes depositados com 80 min, uma vez que se verificou que após o tratamento térmico apresentam maior cristalinidade e os as-cast já exibiam alguma cristalinidade. Na selecção dos filmes de WO_3 , foi tido em conta não só a estrutura cristalina, mas também a energia do hiato óptico (que se pretendia perto de ~2,25 eV).

Na Tabela 4.7 encontram-se os parâmetros de deposição utilizados no desenvolvimento de ambas as camadas dos compósitos. T/W representa os compósitos TiO_2/WO_3 e W/T os compósitos WO_3/TiO_2 . A presença de ambas as designações numa célula da tabela significa que foram desenvolvidos compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 com parâmetros de deposição iguais. Na tabela e de forma a facilitar a descrição do trabalho realizado, as linhas e colunas foram numeradas. Esta numeração é utilizada posteriormente para descrever os parâmetros de deposição utilizados nas camadas de TiO_2 e WO_3 num determinado compósito.

Tabela 4.7 – Parâmetros de deposição dos filmes de TiO_2 e WO_3 utilizados no desenvolvimento dos compósitos. T/W refere-se aos compósitos TiO_2/WO_3 e W/T aos compósitos WO_3/TiO_2 .

		WO_3					
		P (W)	350	400	200	400	
		$\%O_2$ (%)	50	50	10	100	
TiO_2	10	T/W	T/W		W/T	W/T	1
		W/T	W/T				
	15	T/W	T/W		W/T	W/T	2
		W/T	W/T				
	25	T/W	T/W		W/T	W/T	3
		W/T	W/T				
	50	T/W	T/W		-	-	4
		W/T	W/T				
		1	2	3	4		

Para os compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 as-cast, foi utilizado um tratamento térmico com aquecimento e arrefecimento em rampa, para minimizar/evitar os problemas de instabilidade e aderência normalmente observados em filmes de WO_3 , que no entanto se conseguiram ultrapassar no presente trabalho com as condições de deposição utilizadas. De notar que o TiO_2 presente nos compósitos foi submetido a um tratamento térmico diferente do estudado no capítulo 4.1.

Foi feito um estudo para comparar os filmes de TiO_2 com parâmetros de deposição iguais diferindo apenas no tratamento térmico a que foram submetidos e foram caracterizados por XRD, sendo os difractogramas correspondentes apresentados na Figura 4.32.

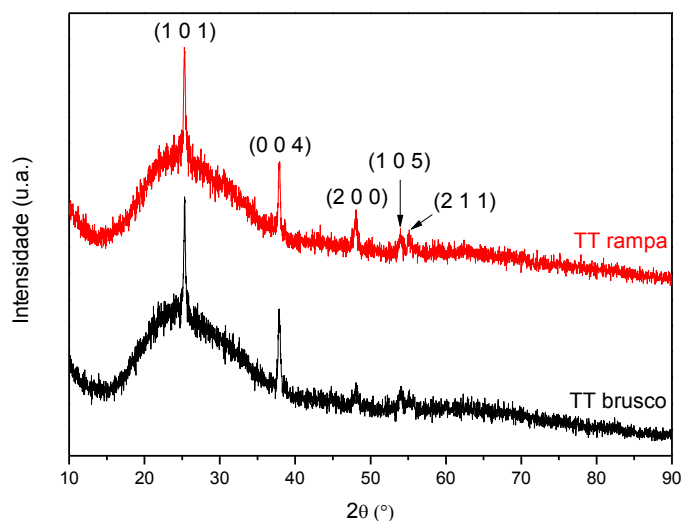


Figura 4.32 – Difractogramas de raios-X de filmes de TiO_2 com tratamento térmico brusco e rampa, depositados para diferentes potências, 25% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, 1000 W e 80 min.

Pela análise da figura, não se verificam alterações significativas a nível estrutural, pelo que o tipo de tratamento térmico aplicado não influencia as características estruturais dos filmes de TiO_2 , na gama de temperaturas utilizada.

4.3.1 Compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 (com camadas de WO_3 idênticas, depositadas com 50 % O_2 e $P=350\text{ W}$ e camadas de TiO_2 depositadas com % O_2 diferentes)

Foram feitas análises por XRD dos compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 da coluna 1 da Tabela 4.7 após tratamento térmico (Figura 4.33), nos quais se variou a camada de TiO_2 (depositada com diferentes % O_2) e manteve-se idêntica a camada de WO_3 (depositada com parâmetros de deposição iguais para os vários compósitos). Na Figura 4.33 apresenta-se também um difractograma da camada de WO_3 individual (no qual se observa uma mistura de fases hexagonal e monoclinica/ortorrômbica) e um representativo da camada de TiO_2 (fase anatase), para se poder comparar com os difractogramas dos compósitos.

Na análise dos difractogramas dos compósitos e comparando com os XRD do WO_3 e TiO_2 , observa-se que a estrutura observada é predominantemente do WO_3 , havendo uma pequena evidência da fase anatase do TiO_2 .

Nos compósitos WO_3/TiO_2 , o crescimento cristalino da fase anatase do TiO_2 é afectado pelo filme de WO_3 anteriormente depositado, exibindo um crescimento cristalino preferencial no plano (1 0 1), com 15, 25 e 50% de O_2 . De notar, que para os filmes de TiO_2 (individuais) depositados nas mesmas condições experimentais e após tratamento térmico, observa-se para os filmes obtidos com 10% e 15% de O_2 um crescimento preferencial na direcção (0 0 4) e para % $O_2 \geq 25\%$, os filmes apresentam um crescimento idêntico na direcção dos planos típicos da anatase (1 0 1) e (0 0 4).

Observa-se, ainda, um maior crescimento da fase hexagonal do WO_3 nos compósitos WO_3/TiO_2 e um maior crescimento da fase mono/orto nos compósitos TiO_2/WO_3 . Estas variações estruturais podem ser devidas à temperatura que o substrato atinge durante a deposição da segunda camada. Nos compósitos WO_3/TiO_2 , durante a deposição do TiO_2 , o filme de WO_3 atinge $\sim 100^\circ\text{C}$, devido ao impacto de partículas, a qual pode promover o crescimento cristalino da fase hexagonal [49]. Aplicando o tratamento térmico, forma-se a fase mono/orto, apresentando uma mistura de fases. Nos compósitos TiO_2/WO_3 não existe um aquecimento do filme de WO_3 devido à deposição da camada de TiO_2 , uma vez que nestes compósitos a camada superior é a de WO_3 , o que pode explicar as variações estruturais observadas para os 2 tipos de compósitos.

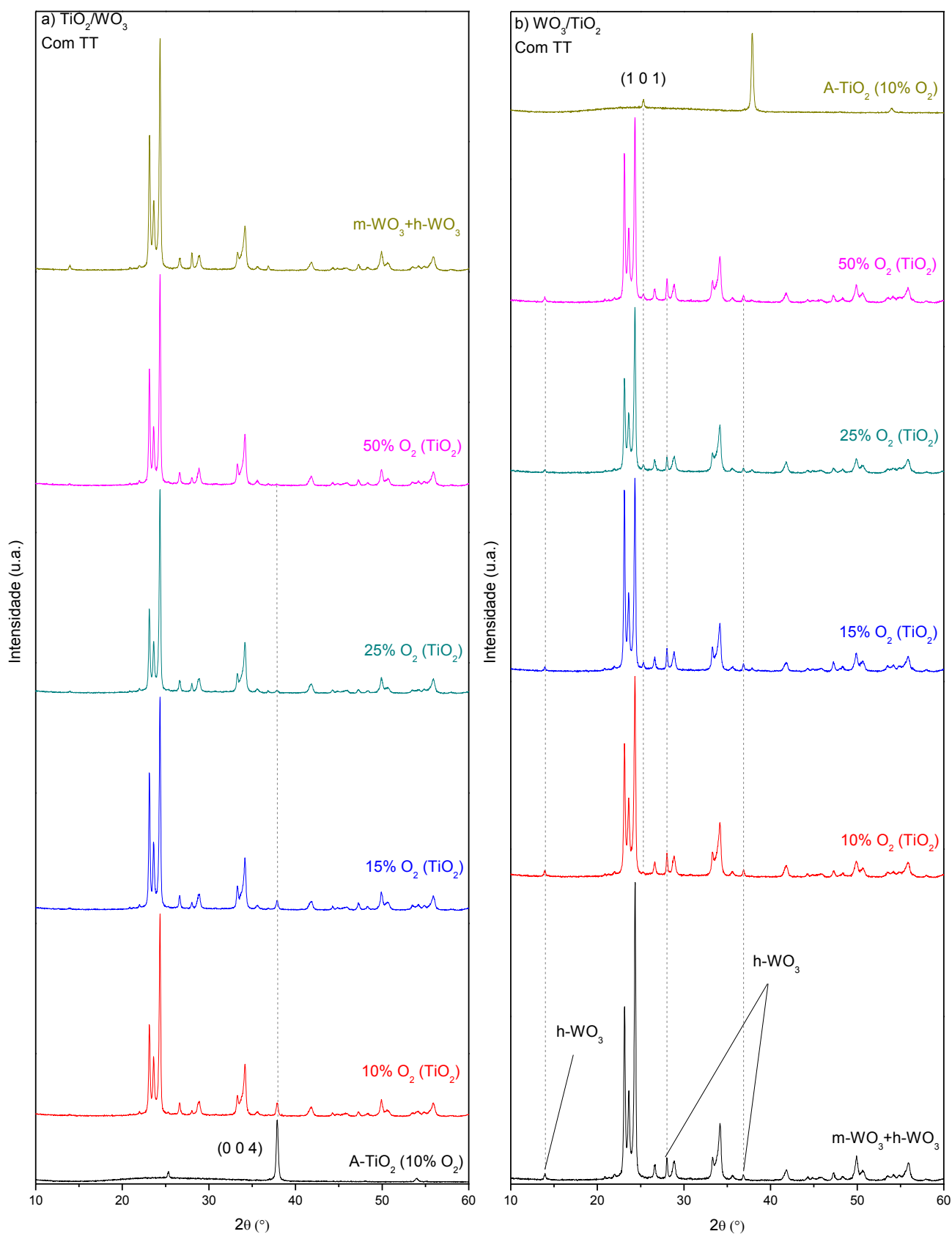


Figura 4.33 – Difratogramas de raios-X de filmes de a) TiO_2/WO_3 e b) WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com as camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , $P_T=8\times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com 50% de O_2 , $P_T=1,2\times 10^{-2}$ mbar, $P=350$ W e $t=25$ min. Compara-se com os filmes de TiO_2 e WO_3 depositado com parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados no desenvolvimento dos compósitos.

Na Figura 4.34 encontram-se as imagens de SEM dos compósitos TiO_2/WO_3 , juntamente com uma imagem de SEM de um filme de WO_3 individual depositado com condições idênticas às utilizadas na camada de WO_3 destes compósitos, à exceção da potência aplicada que nos compósitos foi de 350 W e no filme de WO_3 foi de 300 W, uma vez que não se analisou com SEM o filme depositado com 350 W; a superfície deste filme não deve ser muito diferente, apresentando um maior número de grãos, com o aumento da potência.

As camadas inferiores destes compósitos, de TiO_2 , são diferentes estruturalmente e morfologicamente. Uma vez que a análise das imagens de SEM dos compósitos revela uma morfologia diferente, e tendo em consideração que as camadas de WO_3 foram depositadas com condições iguais, pode-se concluir que a primeira camada dos compósitos e o facto de ter um arranjo cristalino determinado, vai influenciar e condicionar a organização das moléculas constituintes da segunda camada, nos compósitos TiO_2/WO_3 . Uma análise mais detalhada e comparando com imagens de SEM dos filmes de WO_3 desenvolvidos em substratos de vidro, com os mesmos parâmetros de deposição, verifica-se, nas figuras a), c) e d), uma morfologia semelhante à observada em filmes de WO_3 (ver Figura 4.15). Para o caso do compósito apresentado na figura b), a morfologia observada é distinta, parece haver uma segregação/ fusão dos grãos.

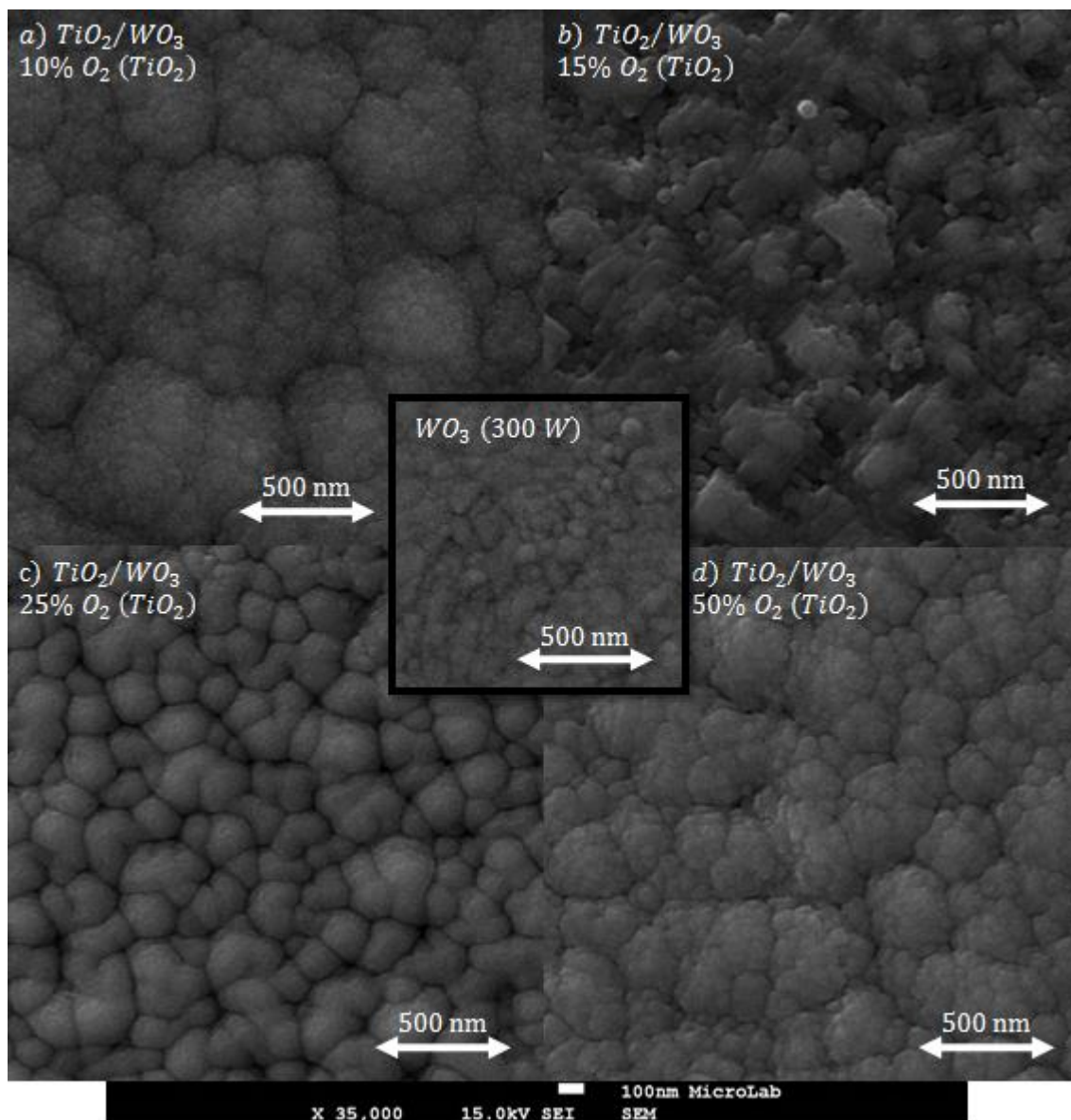


Figura 4.34 -Imagens de SEM de compósitos de TiO_2/WO_3 , com tratamento térmico, com as camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=350$ W e $t=25$ min. No centro encontra-se uma imagem de SEM de um filme de WO_3 depositado com condições idênticas às camadas de WO_3 dos compósitos.

A superfície de um dos compósitos WO_3/TiO_2 (com TiO_2 depositado com 10% de O_2) também foi analisada por SEM, sendo a correspondente imagem apresentada na Figura 4.35; observa-se uma morfologia característica de filmes de TiO_2 depositados por pulverização catódica, como observado na literatura [36,60,61].

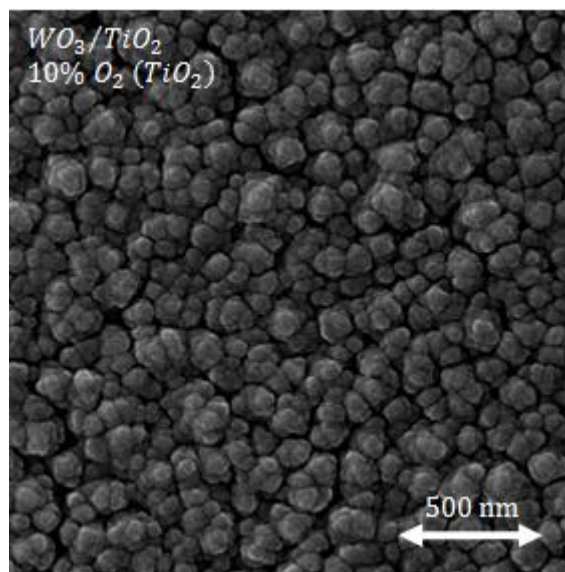
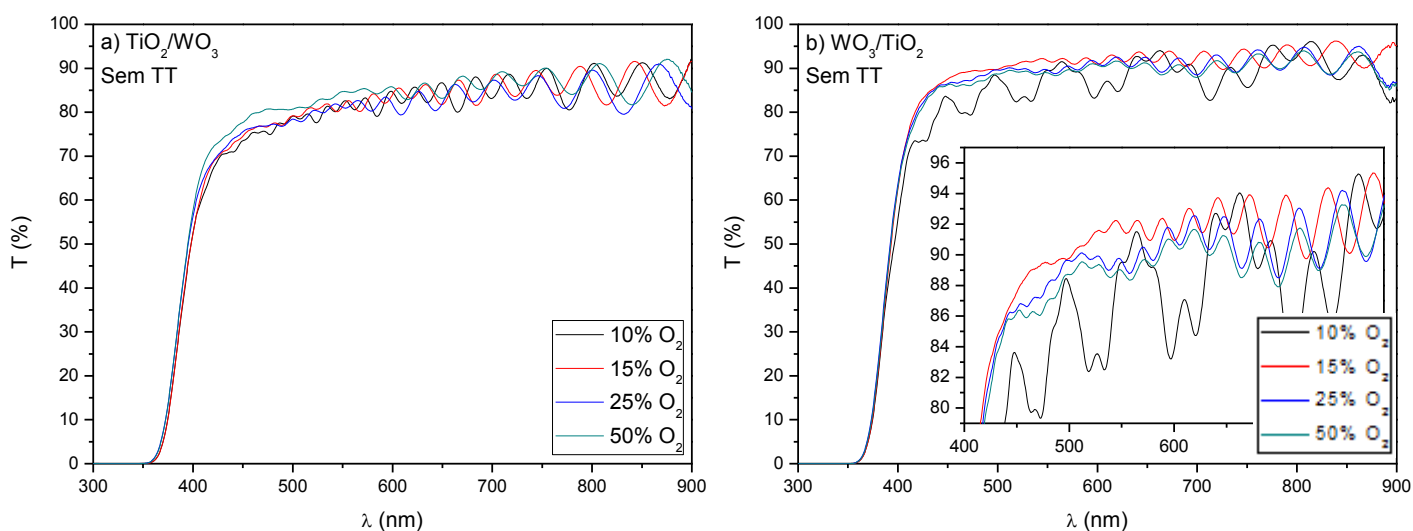


Figura 4.35 – Imagem de SEM de um composto de WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com a camada de TiO_2 depositada com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. A camada de WO_3 foi depositada com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=350$ W e $t=25$ min.

Na Figura 4.36 pode-se observar espectros de transmitância dos compostos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 , as-cast e com tratamento térmico. A análise desta figura revela um comportamento da transmitância óptica não observado anteriormente neste projecto, em que parece existir mais do que uma contribuição no espectro (Figura 4.36.a) e b)); fez-se uma ampliação numa determinada zona dos espectros de transmitância dos compostos WO_3/TiO_2 as-cast para uma melhor visualização deste comportamento. Observa-se também, que com o tratamento térmico, a transmitância diminui consideravelmente.



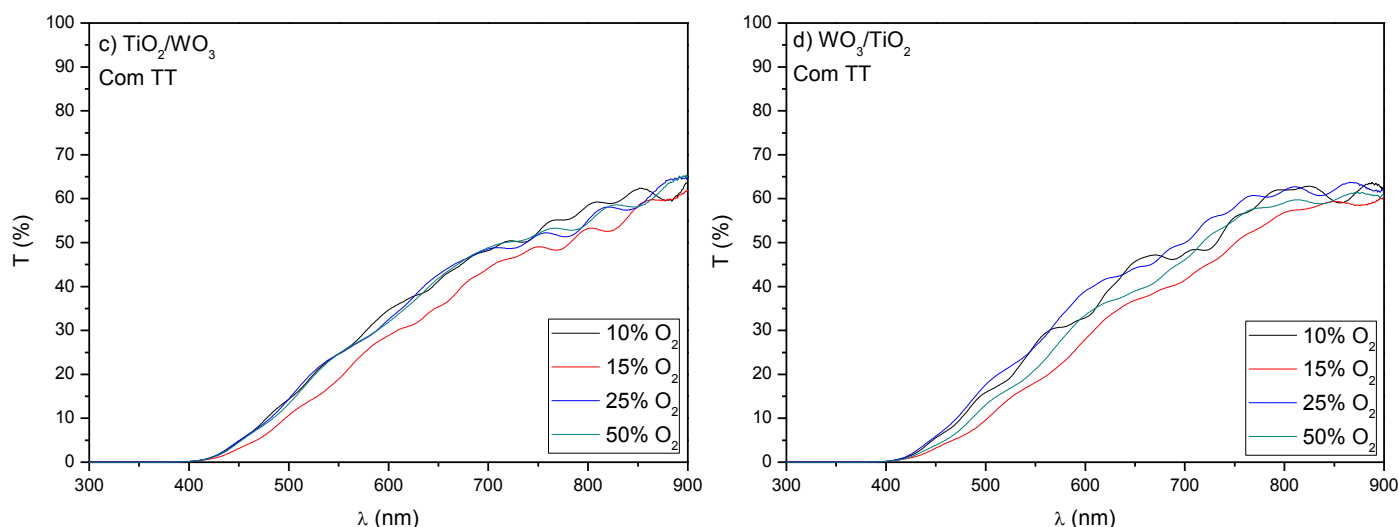


Figura 4.36 – Espectros de transmitância de compósitos de TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 , as-cast e com tratamento térmico, com as camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=350$ W e $t=25$ min.

Para estudar o comportamento da transmitância dos compósitos, comparou-se com a transmitância de filmes de TiO_2 e WO_3 depositados com condições idênticas às utilizadas no desenvolvimento dos compósitos. Na Figura 4.37 é possível observar a transmitância de 2 compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 , comparadas com filmes individuais de TiO_2 e WO_3 idênticos às camadas dos compósitos; observa-se que, de um modo geral, a transmitância dos compósitos comporta-se de forma semelhante à do WO_3 , havendo também influência do TiO_2 , notório na Figura 4.37.a); foi feita uma ampliação nestes espectros para se observar melhor esta influência.

Com o tratamento térmico, observa-se que a transmitância diminui drasticamente, à semelhança do que se observa para o WO_3 .

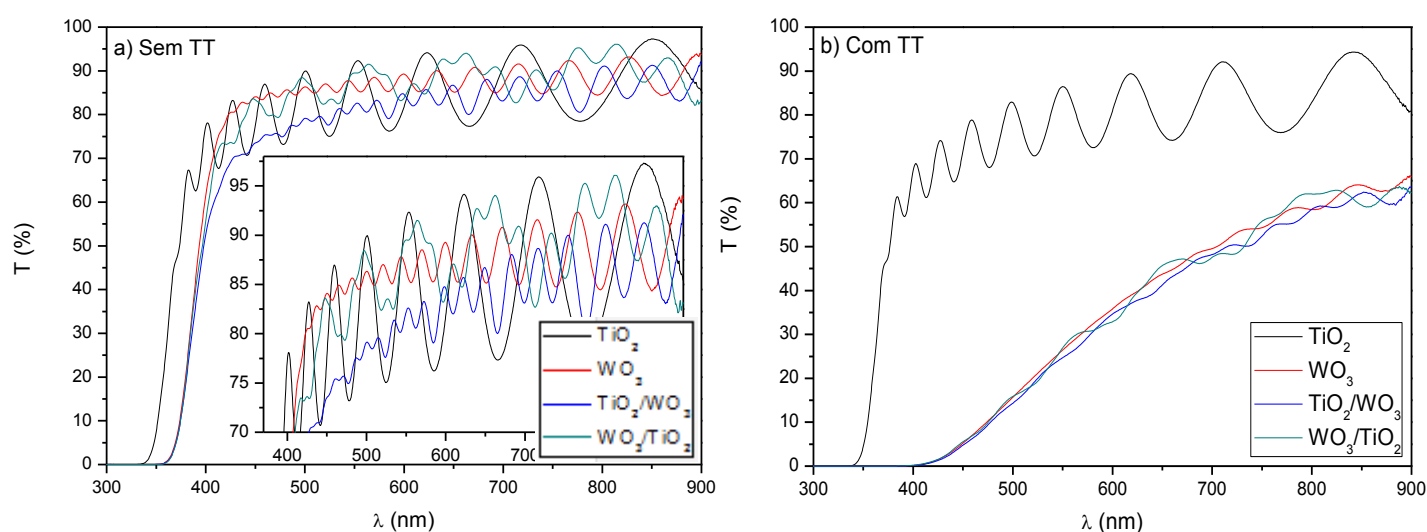


Figura 4.37 – Espectros de transmitância de um filme de TiO_2 depositado 10 % de O_2 , com $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min, um filme de WO_3 depositado com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=350$ W e $t=25$ min, e compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 com camadas semelhantes aos filmes anteriores. Apresenta-se os espectros dos filmes e compósito a) sem e b) com tratamento térmico.

A partir dos espectros de transmitância não foi possível calcular a espessura e a E_g , uma vez que o método de Swanepoel não é aplicável a compósitos. Contudo, comparando com os espectros de transmitância dos compósitos individuais, pode-se inferir que as propriedades ópticas dos compósitos são mais semelhantes às apresentadas pelos filmes de WO_3 .

4.3.2 Compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 (com camadas de WO_3 idênticas, depositadas com 50 % O_2 e $P = 400$ W e camadas de TiO_2 depositadas com % O_2 diferentes)

Neste estudo desenvolveram-se compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 , referidos na coluna 2 da Tabela 4.7, com camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , sendo que as camadas de WO_3 são idênticas (depositadas com parâmetros de deposição iguais); a deposição do WO_3 realizou-se a uma potência maior ($P = 400$ W) do que o WO_3 depositado no subcapítulo 4.3.1 ($P = 350$ W).

O difractograma do filme individual de WO_3 , apresentado na Figura 4.38, revela uma estrutura maioritariamente mono/orto, embora também exista um ligeiro crescimento preferencial da fase hexagonal no plano (2 0 0); é também apresentado para efeitos de comparação um difractograma representativo do filme de TiO_2 após tratamento térmico. Os difractogramas destes compósitos são similares aos dos compósitos apresentados no subcapítulo 4.3.1., embora existam diferenças na deposição da camada de WO_3 e consequentemente, nas propriedades estruturais e morfológicas dos filmes individuais.

Este estudo mostra que o ligeiro aumento da potência aplicada na deposição da camada de WO_3 parece não influenciar as características estruturais dos compósitos.

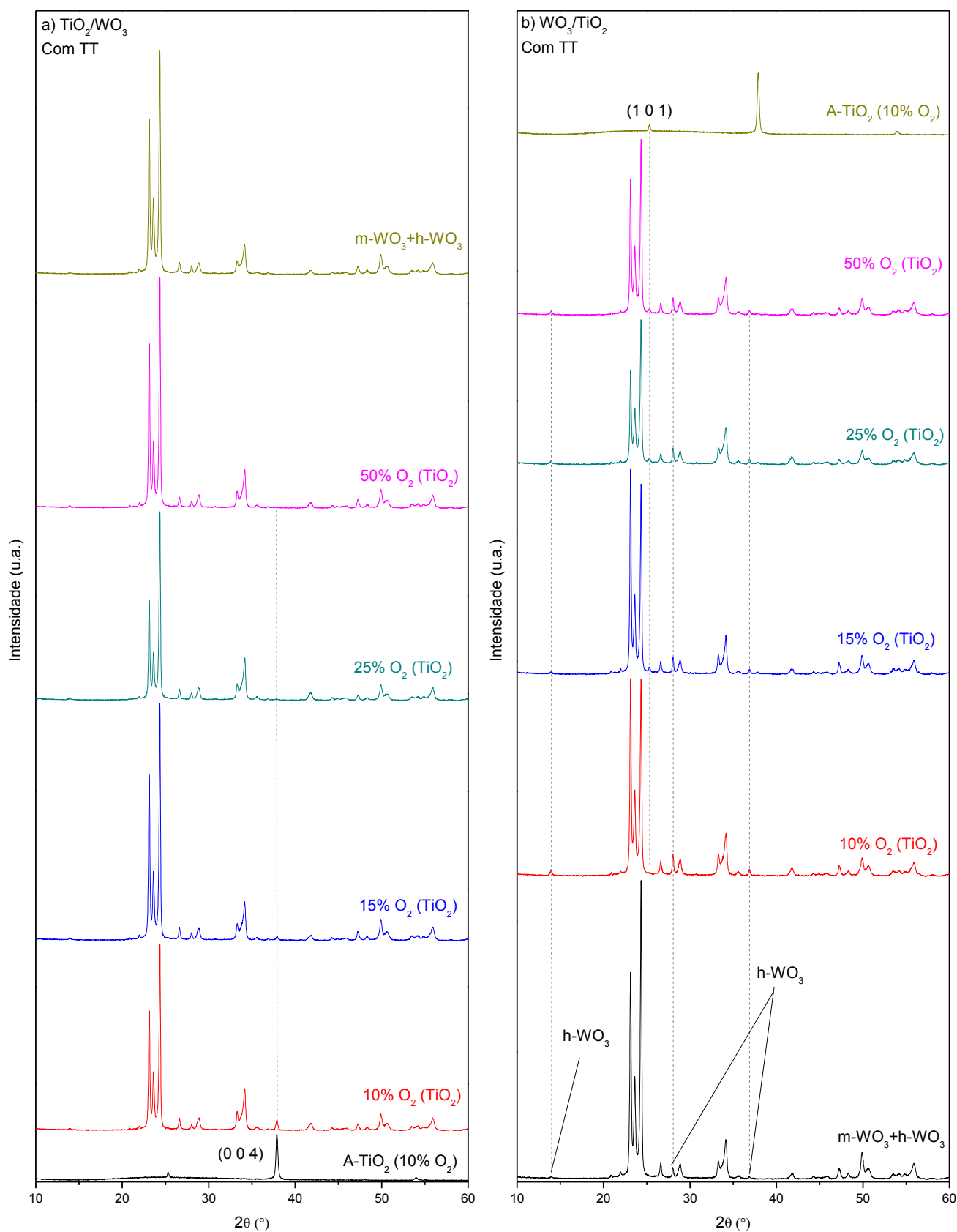


Figura 4.38 – Difractogramas de raios-X de filmes de a) TiO_2/WO_3 e b) WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com as camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , $P_T = 8 \times 10^{-3}$ mbar, $P = 1000$ W e $t = 80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com 50% de O_2 , $P_T = 1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P = 400$ W e $t = 25$ min. Compara-se com os filmes de TiO_2 e WO_3 depositado com parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados no desenvolvimento dos compósitos.

Na Figura 4.39 encontram-se as imagens de SEM dos compósitos TiO_2/WO_3 descritos na coluna 2 da Tabela 4.7. Como referido anteriormente, a camada de WO_3 destes compósitos foi depositada com uma potência maior que a camada de WO_3 dos compósitos apresentados na Figura 4.34 do subcapítulo anterior, traduzindo num maior número de grãos; no centro da Figura 4.39 pode observar-se uma imagem de SEM de um filme de WO_3 depositado com parâmetros de deposição idênticos aos utilizados nas camadas de WO_3 dos compósitos.

Comparando a Figura 4.39 com a observada para os compósitos estudados no subcapítulo anterior (Fig. 4.34), verifica-se na Figura 4.39.a) um aumento do tamanho dos aglomerados com o aumento da potência, de $\sim 300 - 400$ para $\sim 500 - 600$ nm, enquanto na figura d) parece acontecer o inverso, sendo que o tamanho dos aglomerados diminui com o aumento da potência aplicada. Contudo em ambos os casos, a morfologia é semelhante à observada no estudo anterior. Nas figuras b) e c), com o aumento da potência aplicada no depósito do filme de WO_3 , a morfologia é significativamente diferente da observada para os compósitos apresentados no subcapítulo anterior, parecendo existir uma segregação/fusão dos grãos.

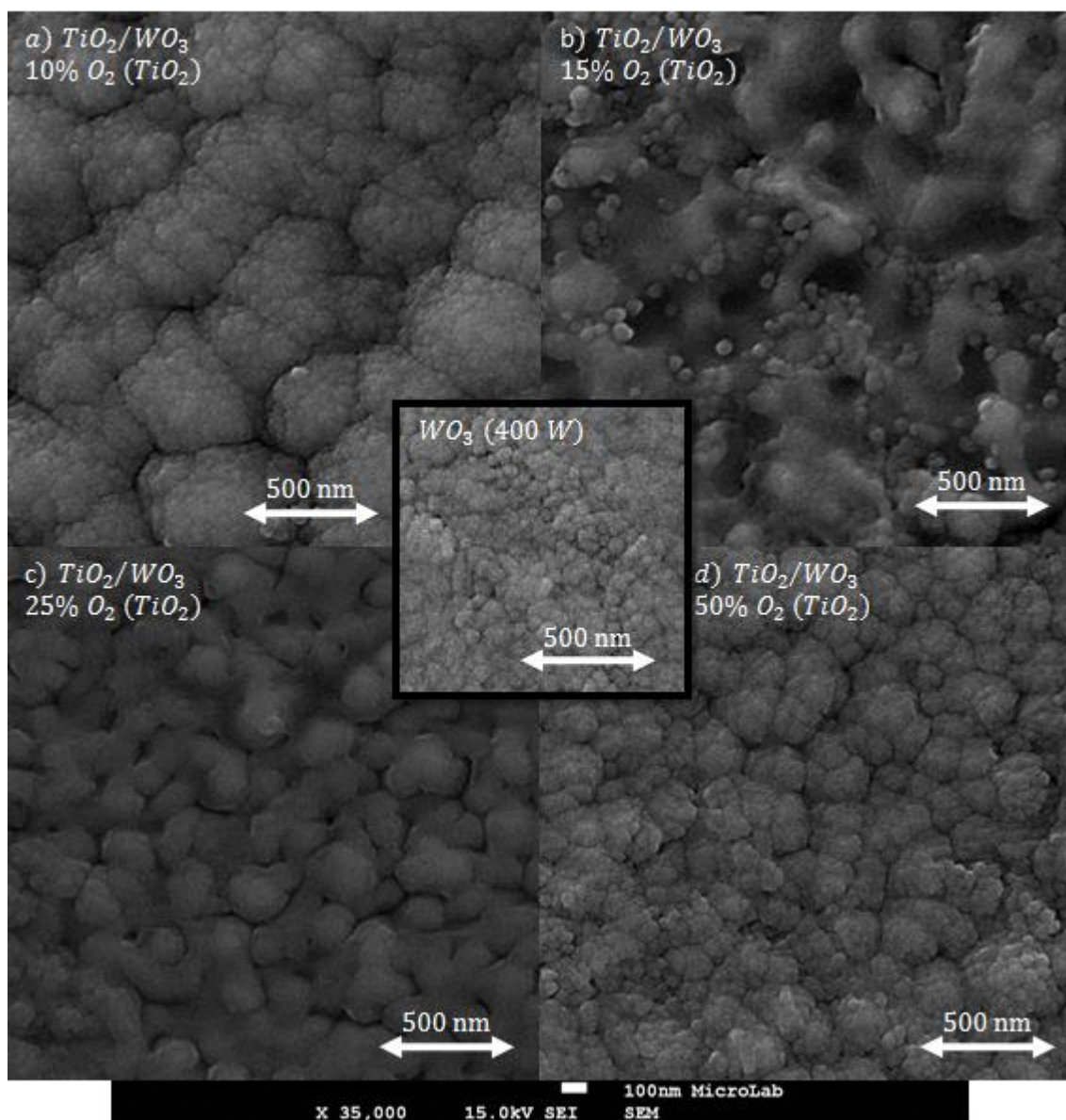


Figura 4.39 -Imagens de SEM de compósitos de TiO_2/WO_3 , com tratamento térmico, com as camadas de TiO_2 depositadas com diferentes % O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=400$ W e $t=25$ min. No centro encontra-se uma imagem de SEM de um filme de WO_3 depositado com condições idênticas às camadas de WO_3 dos compósitos.

Na Figura 4.40 encontra-se uma imagem de SEM de um compósito WO_3/TiO_2 com parâmetros de deposição iguais aos da Figura 4.35 do subcapítulo anterior, à exceção do aumento da potência aplicada durante a deposição da camada de WO_3 . Uma vez que a morfologia da superfície é idêntica nestes compósitos, pode-se concluir que a camada de TiO_2 , tanto nos compósitos WO_3/TiO_2 , como nos TiO_2/WO_3 , é determinante na morfologia das suas superfícies.

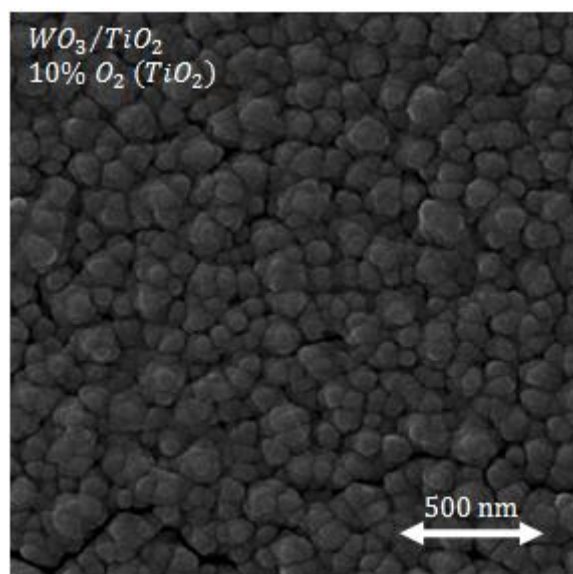


Figura 4.40 – Imagem de SEM de um composto de WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com a camada de TiO_2 depositada com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. A camada de WO_3 foi depositada com 50% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=400$ W e $t=25$ min.

Os espectros de transmitância destes compostos e dos estudados no capítulo seguinte, apresentam uma evolução semelhante aos espectros do capítulo 4.3.1, pelo que não foram apresentados.

4.3.3 Compostos WO_3/TiO_2 (com camadas de WO_3 depositadas com a) 10 % O_2 e $P=200$ W e b) 100 % O_2 e $P=400$ W, e camadas de TiO_2 depositadas com % O_2 diferentes)

Foram desenvolvidos também, compostos de WO_3/TiO_2 em que a camada de WO_3 foi obtida para % O_2 e potência aplicada diferentes das utilizados nos compostos estudados nos subcapítulos anteriores. Os parâmetros de deposição destes compostos encontram-se na Tabela 4.7, nas colunas 3 e 4 (Figura 4.41.a) e b) respectivamente).

Na Figura 4.41 encontram-se os difractogramas de raios-X destes compostos, comparados com o difractograma de filmes de WO_3 com condições de deposição idênticas às utilizadas no desenvolvimento das camadas de WO_3 dos compostos após tratamento térmico.

As camadas de WO_3 dos compostos da Figura 4.41.a) apresentam uma mistura de fases hexagonal e mono/orto enquanto os filmes de WO_3 dos compostos da figura b) são compostos maioritariamente por uma fase hexagonal. Observa-se um aumento do crescimento da fase anatase, com o aumento da % O_2 , durante a deposição dos filmes de TiO_2 , nos compostos da figura a), enquanto na figura b) se observa o contrário, um aumento do crescimento da fase anatase com a diminuição da % O_2 .

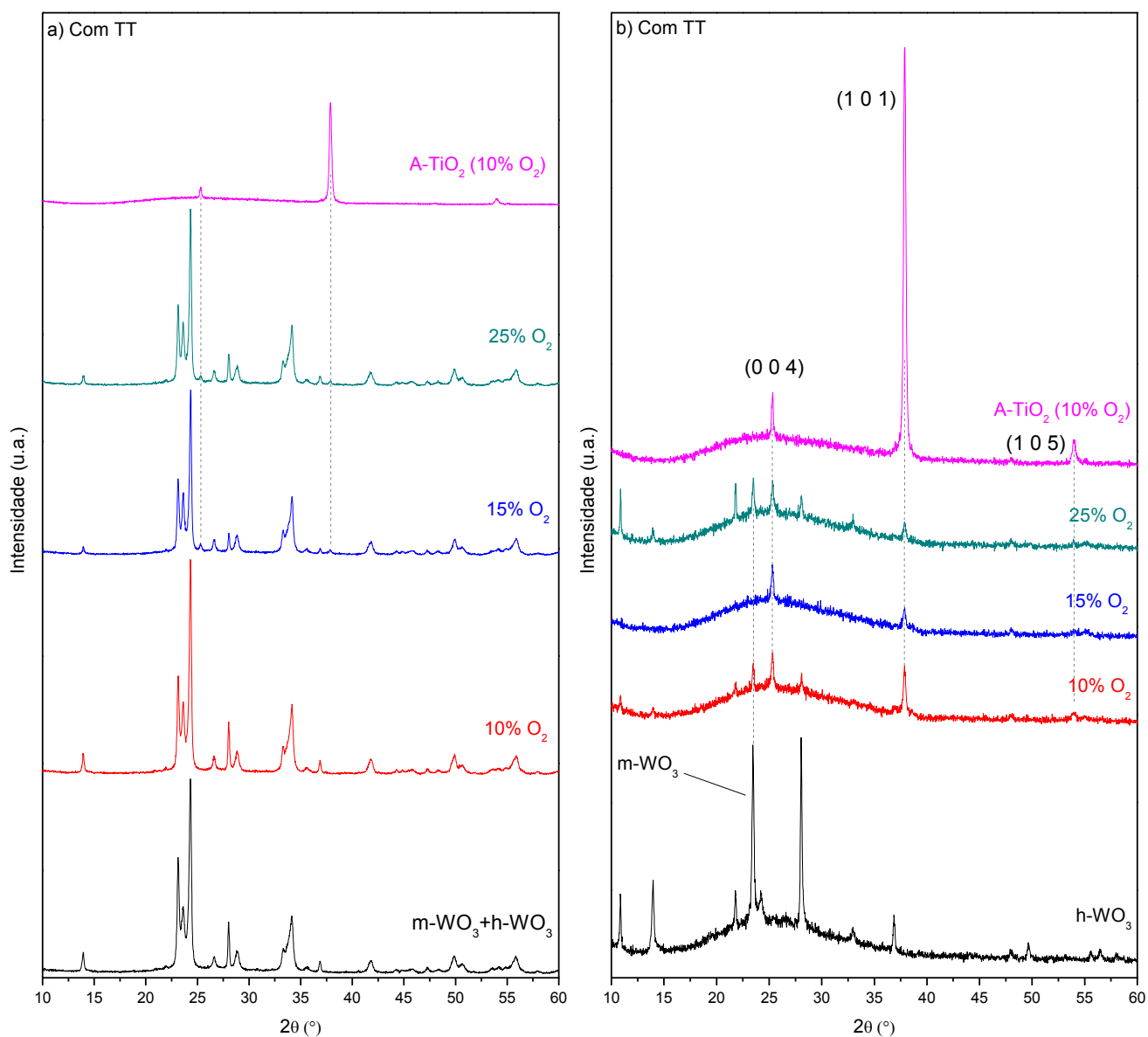


Figura 4.41 – Difractogramas de raios-X de filmes de WO₃/TiO₂, com tratamento térmico, com as camadas de TiO₂ depositadas com diferentes %O₂, P_T=8×10⁻³ mbar, P=1000 W e t=80 min. As camadas de WO₃ foram depositadas com a) 10% de O₂, P_T=1,2×10⁻² mbar, P=200 W e t=25 min; b) 100% de O₂, P_T=1,2×10⁻² mbar, P=400 W e t=25 min. Compara-se com filmes de WO₃ depositados com parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados no desenvolvimento dos compósitos.

As superfícies dos compósitos WO₃/TiO₂, com uma camada de TiO₂ depositada com 10% de O₂, foram também analisadas por SEM. A análise das imagens obtidas (Figura 4.42) confirma que a morfologia dos compósitos é fortemente influenciada pela camada de TiO₂ presente, como referido anteriormente. A morfologia presente é mais uma vez típica de filmes de TiO₂ depositados por pulverização catódica.

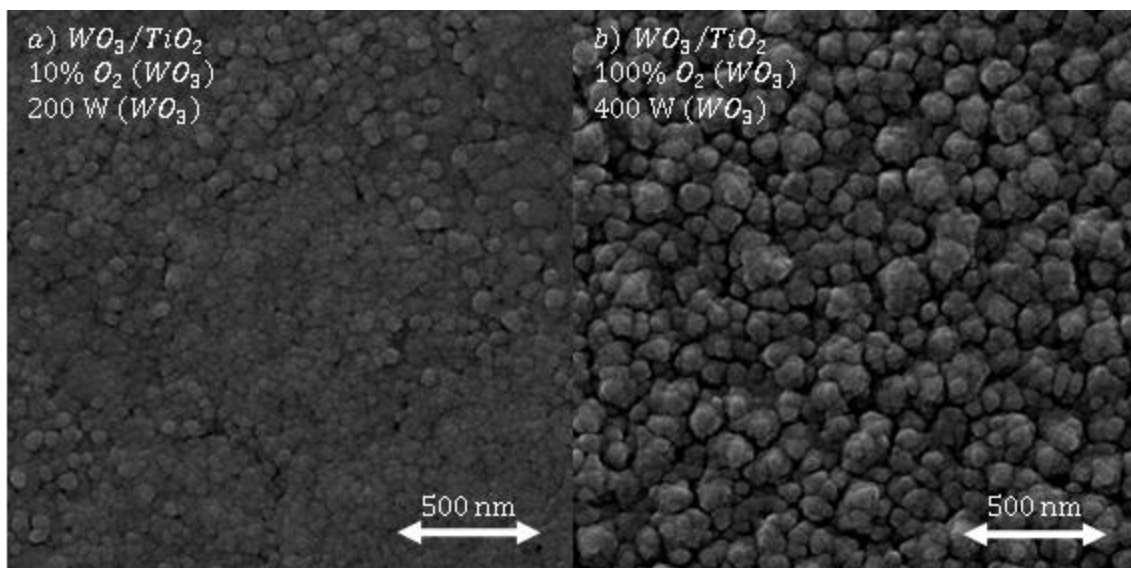


Figura 4.42 – Imagens de SEM de compósitos de WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico, com a camada de TiO_2 depositada com 10% de O_2 , $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com a) 10% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=200$ W e $t=25$ min; b) 100% de O_2 , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar, $P=400$ W e $t=25$ min.

4.3.4 Espessura das Camadas dos Nano-compósitos

Foi também analisada a secção transversal dos compósitos por SEM, com o objectivo da determinação da espessura das camadas dos compósitos, através do método descrito no capítulo 3.3.1. Na Figura 4.43 apresenta-se, a título representativo, duas imagens de SEM da secção transversal de compósitos TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 , figuras a) e b), respectivamente.

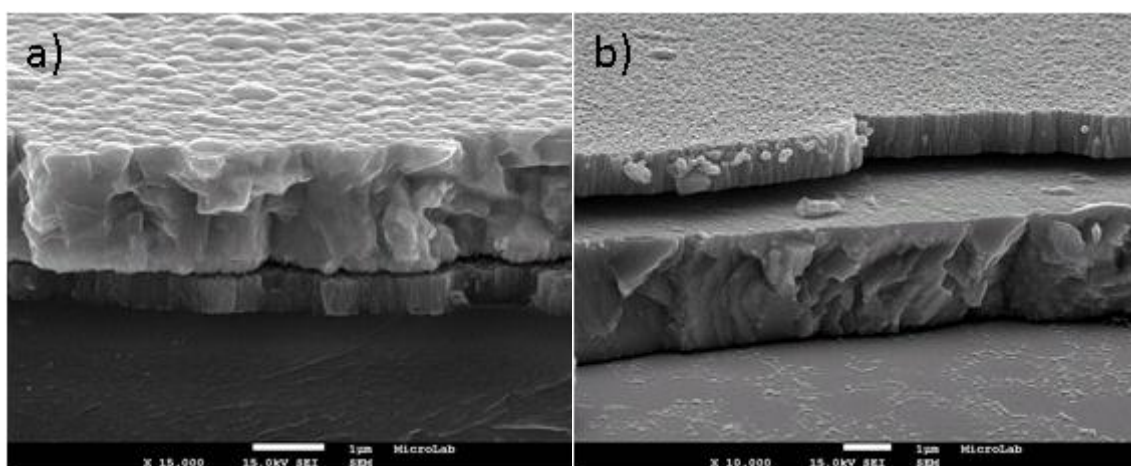


Figura 4.43 – Imagens de SEM representativas da secção transversal de compósitos de a) TiO_2/WO_3 e b) WO_3/TiO_2 , com tratamento térmico.

Os resultados da espessura das camadas de TiO_2 e WO_3 dos compósitos calculados por SEM encontram-se na Tabela 4.8, juntamente com os parâmetros de deposição que foram utilizados no seu desenvolvimento.

Tabela 4.8 – Espessura calculada pelas propriedades ópticas e por SEM, para ambas as camadas dos compósitos. As camadas de TiO_2 foram depositadas com diferentes $\% \text{O}_2$, $P_T=8 \times 10^{-3}$ mbar, $P=1000$ W e $t=80$ min. As camadas de WO_3 foram depositadas com diferentes $\% \text{O}_2$ e P , $P_T=1,2 \times 10^{-2}$ mbar e $t=25$ min.

	TiO_2		WO_3		
	O_2 (%)	d_{SEM} (nm)	O_2 (%)	P (W)	d_{SEM} (nm)
TiO_2/WO_3	10	986	50	350	2076
	15	696	50	350	2783
	25	614	50	350	2763
	50	558	50	350	1968
	10	1042	50	400	2771
	15	736	50	400	3026
	25	551	50	400	3172
	50	637	50	400	2770
WO_3/TiO_2	10	997	50	350	2691
	10	984	50	400	3032
	10	975	10	200	2711
	10	931	100	400	432

5 Conclusões

Neste trabalho foram depositados filmes de nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e de WO_3/TiO_2 em substratos de vidro, por pulverização catódica assistida por magnetrão, para aplicação como materiais fotocatalíticos na descoloração e degradação de corantes. A utilização de materiais fotocatalíticos na forma de filmes apresenta vantagens em relação à utilização de fotocatalisadores na forma de pós, tais como, a eliminação da operação unitária de filtração para separar o catalisador da solução tratada e a facilidade de manuseamento do catalisador. Assim o uso de materiais imobilizados torna o processo de degradação mais rápido e mais económico. Por outro lado, a técnica utilizada na produção dos filmes, a pulverização catódica, apresenta diversas vantagens, principalmente porque a estrutura, a cristalinidade, morfologia e propriedades ópticas dos filmes depositados podem ser modificados alterando os parâmetros de deposição. Além disso, é um método rápido, eficiente e de baixo custo.

Numa primeira fase deste projecto foram estudados os óxidos TiO_2 e WO_3 individualmente, o que permitiu seleccionar as condições mais promissoras para o desenvolvimento dos nano-compósitos, testando vários parâmetros de deposição (e.g. a percentagem de O_2 , a pressão de trabalho total, potência e tempo de deposição). Para ambos os óxidos foram obtidos filmes com boa aderência e estabilidade mecânica. Os filmes de TiO_2 foram produzidos para 2 tempos de deposições distintos e para diferentes $\%O_2$. Verificou-se que com o aumento da $\%O_2$, a temperatura que o substrato atinge durante a deposição também aumenta, possibilitando assim algum crescimento cristalino em filmes as-cast; estes filmes foram posteriormente submetidos a um tratamento térmico para formação de um filme cristalino, uma vez que os filmes as-cast eram pouco cristalinos ou mesmo amorfos e a cristalinidade é um dos factores determinantes na actividade fotocatalítica. Em filmes com tratamento térmico, com o aumento da $\%O_2$, o crescimento cristalino diminui. A E_g dos filmes de TiO_2 também aumenta com o tratamento térmico, explicado pelo aumento da cristalinidade.

Na produção dos filmes de WO_3 foram testados 3 parâmetros de deposição, nomeadamente a potência aplicada, pressão total e a pressão parcial de O_2 (diferentes $\%O_2$ na descarga). Tal como os filmes de TiO_2 , os filmes de WO_3 as-cast são amorfos ou pouco cristalinos, pelo que foram submetidos a tratamento térmico. A caracterização dos filmes de WO_3 após o tratamento térmico mostrou que de um modo geral os filmes apresentam mistura das fases hexagonal e da fase monoclinica/ortorrômbica. Por outro lado, verificou-se ainda haver uma diminuição da fase hexagonal e um aumento da fase monoclinica/ortorrômbica com o aumento da potência aplicada e da pressão total e com a diminuição da $\%O_2$. Verificou-se também uma dependência da espessura dos filmes de WO_3 com P^2 . Os parâmetros de deposição testados originam também diferenças

significativas a nível morfológico e nas propriedades ópticas, tendo-se obtido filmes com E_g que varia de 0,85 a 3,28 eV.

Após o estudo individual dos óxidos, foram escolhidas algumas condições mais promissoras para o desenvolvimento dos nano-compósitos, dando particular relevância à cristalinidade/estrutura cristalina e energia do hiato óptico. Foram produzidos nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 , variando a camada de TiO_2 (depositada com diferentes % O_2) e manteve-se idêntica a camada de WO_3 . A análise estrutural destes compósitos mostra maioritariamente a presença da fase atribuída ao WO_3 , havendo, no entanto, uma pequena evidência da fase anatase do TiO_2 . Este estudo mostrou ainda um aumento do crescimento da fase mono/orto do WO_3 nos compósitos TiO_2/WO_3 e um maior crescimento da fase hexagonal do WO_3 nos compósitos WO_3/TiO_2 . Para nano-compósitos produzidos em condições idênticas, mas em que a camada de WO_3 foi obtida com uma potência aplicada ligeiramente superior, não se verificam diferenças significativas nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. A nível da energia do hiato óptico dos nano-compósitos produzidos apesar de não ter sido possível estimar, foi possível concluir que a energia de hiato óptico dos compósitos deve ser próxima da do WO_3 (individual, mas depositado com condições semelhantes às utilizadas nos nano-compósitos), ou seja, $\sim 1,24 - 2,80$ eV. Estes resultados parecem evidenciar que os nano-compósitos desenvolvidos possam ser utilizados em estudos de degradação utilizando a radiação solar.

Para finalizar, com o presente trabalho foi possível obter filmes de nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 com boa aderência e estabilidade mecânica, que tal como já foi mencionado são propriedades extremamente importantes para garantir uma utilização eficiente como materiais fotocatalíticos.

Perspectivas Futuras

Seria interessante testar os nano-compósitos desenvolvidos na degradação de corantes utilizando a radiação solar e por outro lado estudar a estabilidade mecânica quando utilizados como materiais fotocatalíticos.

Desenvolver filmes de nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 para outras condições de deposição, de forma a tentar otimizar a actividade fotocatalítica, através da alteração da morfologia, cristalinidade, estrutura cristalina e energia de hiato óptico.

No caso dos filmes de WO_3 individuais, observou-se que a espessura dos filmes de WO_3 aumenta com P^2 . No entanto, foi observado uma quebra de continuidade na evolução da espessura com a potência; esta diminuição da espessura pode resultar da existência de mistura de fases (hexagonal e mono/ortorrômbica). Esta diminuição da espessura terá de ser melhor estudada no futuro, de

forma a se perceber melhor o que acontece. A dependência da espessura com P^2 poderá também ser melhor estudada, inclusivamente para o TiO_2 .

No desenvolvimento de filmes de WO_3 , no estudo com a variação da % O_2 , foi observado um mínimo de E_g em filmes depositados com 10% de O_2 , de 0,85 eV. Os filmes de WO_3 deste projecto foram depositados maioritariamente com 50% de O_2 , pelo que os obtidos com 10% não foram muito explorados. Os filmes depositados com esta percentagem de O_2 exibem uma energia do hiato óptico bastante promissora, pelo que poderá ser estudada no futuro no desenvolvimento dos nano-compósitos de TiO_2/WO_3 e WO_3/TiO_2 .

6 Bibliografia

- [1] C. Ràfols and D. Barceló, *Journal of Chromatography A* **777**, 177 (1997).
- [2] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* **31**, 145 (2001).
- [3] A. Bianco Prevot, C. Baiocchi, M. C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, and L. Palmisano, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 971 (2001).
- [4] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, and V. Murugesan, *Chemosphere* **46**, 1173 (2002).
- [5] M. Saquib and M. Muneer, *Dyes and Pigments* **56**, 37 (2003).
- [6] E. J. Weber and R. L. Adams, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1163 (1995).
- [7] I. Arslan and I. A. Balcioğlu, *Dyes and Pigments* **43**, 95 (1999).
- [8] Catarina Bordalo Marques, *Fotocatálise Solar Para Tratamento De Águas De Captação*, FCT/UNL, 2009.
- [9] A. Mills and S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, 1 (1997).
- [10] M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
- [11] S. Krishnamoorthy, J. P. Baker, and M. D. Amiridis, *Catalysis Today* **40**, 39 (1998).
- [12] I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, in *Catalysis Today* (Elsevier, n.d.), pp. 73–82.
- [13] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rybchuk, and N. Serpone, *International Journal of Photoenergy* **2008**, 1 (2008).
- [14] I. Shiyanovskaya and M. Hepel, *ChemInform* **30**, no–no (1999).
- [15] C.-F. Lin, C.-H. Wu, and Z.-N. Onn, *Journal of Hazardous Materials* **154**, 1033 (2008).
- [16] S. Biswas, M. F. Hossain, M. Shahjahan, K. Takahashi, T. Takahashi, and A. Fujishima, in (AVS, 2009), pp. 880–884.
- [17] Nilofar Asim, Marzieh Badeiei, K.B. Ghoreishi, N.A. Ludin, M. Reza Faraji Zonooz, and K. Sopian, in (Istanbul, Turkey, 2012), p. 110.
- [18] C.-F. Lin, C.-H. Wu, and Z.-N. Onn, *Journal of Hazardous Materials* **154**, 1033 (2008).
- [19] A. K. L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, and J. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* **91**, 397 (2009).
- [20] J. H. Pan and W. I. Lee, *Chem. Mater.* **18**, 847 (2006).
- [21] K. Y. Song, M. K. Park, Y. T. Kwon, H. W. Lee, W. J. Chung, and W. I. Lee, *Chem. Mater.* **13**, 2349 (2001).
- [22] M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, A. Z. Moshfegh, and R. Molaei, *Materials Chemistry and Physics* **128**, 427 (2011).
- [23] T. Tatsuma, S. Saitoh, P. Ngaotranwiwat, Y. Ohko, and A. Fujishima, *Langmuir* **18**, 7777 (2002).
- [24] L. Kavan and M. Grätzel, *Electrochimica Acta* **40**, 643 (1995).
- [25] Y. Shaogui, Q. Xie, L. Xinyong, L. Yazı, C. shuo, and C. Guohua, *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 659 (2004).
- [26] F. B. Li and X. Z. Li, *Chemosphere* **48**, 1103 (2002).
- [27] T.S. Moss, editor, *Handbook on Semiconductors* (North-Holland, New York, n.d.).
- [28] J.A. Thornton, *J.Vac. Sci. Technol.* **15**, 171 (1978).
- [29] L.I. Maisel and R.Gland, editors, *Handbook of Thin Films Technology* (McGraw-Hill, New York, 1970).
- [30] Yuri Nunes, *Descargas Luminescentes Anómalas Com Cátodos Magnetração. Filmes Finos Com Gradiente De Composição Em Profundidade*, FCT/UNL, 2006.
- [31] S. H. Mohamed, H. A. Mohamed, and H. A. Abd El Ghani, *Physica B: Condensed Matter* **406**, 831 (2011).
- [32] B. B. He, *Two-dimensional X-ray Diffraction* (John Wiley & Sons, 2009).
- [33] K. Petr, N. David, and A. Christopher, (2012).
- [34] M. Sreemany, A. Bose, and S. Sen, *Physica B: Condensed Matter* **405**, 85 (2010).
- [35] M. Sreemany and S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* **83**, 169 (2004).
- [36] S. Sérgio, M. E. Melo Jorge, M. J. P. Maneira, and Y. Nunes, *Materials Chemistry and Physics* **126**, 73 (2011).
- [37] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum, London, 1974).

- [38] C. Zhou, Y. Yang, S. Gong, and H. Xu, *Materials Science and Engineering: A* **307**, 182 (2001).
- [39] H. Toku, R. S. Pessoa, H. S. Maciel, M. Massi, and U. A. Mengui, *Surface and Coatings Technology* **202**, 2126 (2008).
- [40] R. Gouttebaron, D. Cornelissen, R. Snyders, J. P. Dauchot, M. Wautelet, and M. Hecq, *Surface and Interface Analysis* **30**, 527–530 (2000).
- [41] S. Sério, M. E. Melo Jorge, M. L. Coutinho, S. V. Hoffmann, P. Limão-Vieira, and Y. Nunes, *Chemical Physics Letters* **508**, 71 (2011).
- [42] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, *Kasetsart Journal: Natural Science* **42**, 357 (2008).
- [43] G. Zhang, K. Pan, W. Zhou, Y. Qu, Q. Pan, B. Jiang, G. Tian, G. Wang, Y. Xie, Y. Dong, X. Miao, and C. Tian, *Dalton Trans.* (2012).
- [44] C. Zhang, W. Ding, H. Wang, W. Chai, and D. Ju, *J Environ Sci (China)* **21**, 741 (2009).
- [45] M. G.-B. Šćepanović Maja J, *Science of Sintering* (2009).
- [46] R. Swanepoel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16**, 1214 (1983).
- [47] M. M. Hasan, A. S. M. A. Haseeb, R. Saidur, and H. H. Masjuki, *World Academy of Science, Engineering and Technology* **40**, 221 (2008).
- [48] D. Vernardou, H. Drosos, E. Spanakis, E. Koudoumas, C. Savvakis, and N. Katsarakis, *J. Mater. Chem.* **21**, 513 (2010).
- [49] I. M. Szilágyi, L. Wang, P.-I. Gouma, C. Balázsi, J. Madarász, and G. Pokol, *Materials Research Bulletin* **44**, 505 (2009).
- [50] J. Zhu, S. Wei, L. Zhang, Y. Mao, J. Ryu, A. B. Karki, D. P. Young, and Z. Guo, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 342 (2011).
- [51] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, and U. Becker, *J. Phys. Chem. B* **110**, 10430 (2006).
- [52] R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. A. Albiter, J. Lara-Romero, and R. Martínez-Sánchez, *Materials Characterization* **60**, 932 (2009).
- [53] J. Z. Ou, M. H. Yaacob, M. Breedon, H. D. Zheng, J. L. Campbell, K. Latham, J. du. Plessis, W. Wlodarski, and K. Kalantar-zadeh, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 7330 (2011).
- [54] C.-H. Liao, C.-W. Huang, and J. C. S. Wu, *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 11632 (2012).
- [55] T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung, and H. J. Jung, *Sensors and Actuators B: Chemical* **62**, 102 (2000).
- [56] K.-S. Ahn, S.-H. Lee, A. C. Dillon, C. E. Tracy, and R. Pitts, *Journal of Applied Physics* **101**, 093524 (2007).
- [57] C. Lemire, D. B. B. Lollman, A. Al Mohammad, E. Gillet, and K. Aguir, *Sensors and Actuators B: Chemical* **84**, 43 (2002).
- [58] A. Shibata, K. Okimura, Y. Yamamoto, and K. Matubara, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 5666 (1993).
- [59] P. Baroch, J. Musil, J. Vlcek, K. H. Nam, and J. G. Han, *Surface and Coatings Technology* **193**, 107 (2005).
- [60] C. He, X. Z. Li, N. Graham, and Y. Wang, *Applied Catalysis A: General* **305**, 54 (2006).
- [61] G. H. Li, L. Yang, Y. X. Jin, and L. D. Zhang, *Thin Solid Films* **368**, 164 (2000).